

SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON METALL-CYCLOOLEFIN- π -KOMPLEXEN

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

ALBRECHT SALZER

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft

SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON METALL-CYCLOOLEFIN- π -KOMPLEXEN

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

ALBRECHT SALZER

Zürich 1982

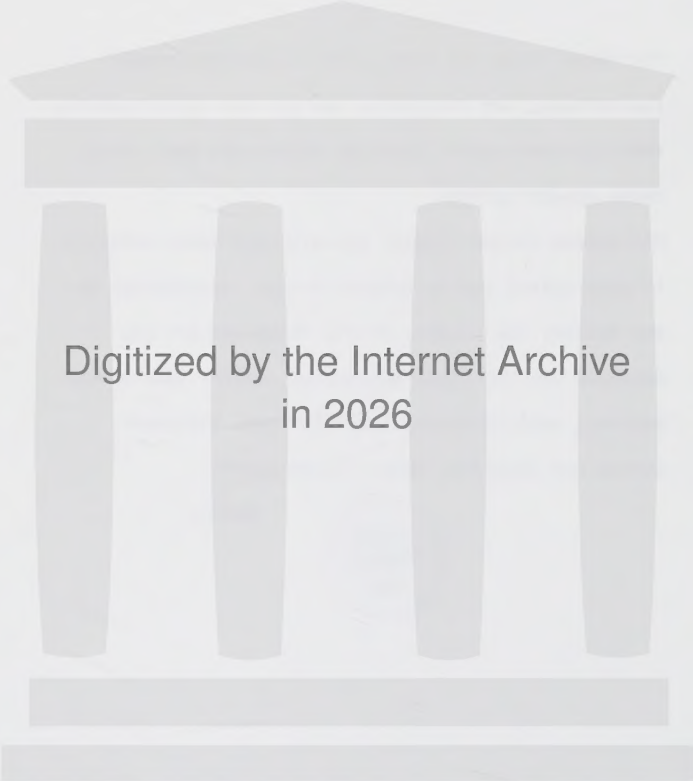
Zentralstelle der Studentenschaft



Die Menge fragt bei einer jeden neuen bedeutenden
Erscheinung, was sie nutze, und sie hat nicht unrecht;
denn sie kann bloss durch den Nutzen den Wert einer
Sache gewahr werden.

Die wahren Weisen fragen, wie sich die Sache verhalte
in sich selbst und zu anderen Dingen, unbekümmert um
den Nutzen, das heisst, um die Anwendung auf das
Bekannte und zum Leben Notwendige, welche ganz andere
Geister, scharfsinnige, lebenslustige, technisch
geübte und gewandte, schon finden werden.

Goethe



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSANGABE

I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Isomerie und Konformation komplexierter Di- und Oligoolefine	7
1. Ringsysteme mit sieben Kohlenstoffatomen	7
a) Einleitung	7
b) Komplexe mit Cobalt (I)	8
2. Ringsysteme mit acht Kohlenstoffatomen	15
a) Einleitung	15
b) Komplexe mit Chrom und Molybdän (0)	16
c) Komplexe mit Eisen (0), Cobalt und Rhodium (I)	19
3. Ringsysteme mit neun Kohlenstoffatomen	26
a) Olefine C_9H_{12} und Eisen (0)	26
b) Olefine C_9H_{10} , Einleitung	30
c) Olefine C_9H_{10} und Chrom, Molybdän, Wolfram (0)	32
d) Olefine C_9H_{10} und Eisen (0), Cobalt (I)	40
e) C_9H_8O und Chrom, Molybdän, Eisen (0)	48
4. Ringsysteme mit zehn Kohlenstoffatomen	56
a) $C_{10}H_{12}$ und Chrom, Molybdän, Wolfram (0)	56
b) $C_{10}H_{10}$ und Chrom, Molybdän (0)	58
III. Elektrophile und nukleophile Additionsreaktionen	62
1. $C_7H_8M(CO)_3$ und $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ (M = Chrom, Molybdän, Wolfram)	62
2. Die Addition tertiärer Phosphine an (Dienyl)Eisencarbonyl- komplexe	83
3. Cyclopentadienyl-Cobalt (I)-Komplexe	98
IV. Zusammenfassung	102
V. Anhang: Dreiding-Modelle einiger Cycloolefine	104
VI. Literaturverzeichnis	105

I. Einleitung und Problemstellung

Als Wilhelm Zeise im Jahre 1830 die Synthese des ersten Aethylenkomplexes $K[C_2H_4PtCl_3] \cdot H_2O$ gelang und er auch dessen Zusammensetzung richtig analysierte [1], wurde er damit zum Begründer der modernen metallorganischen Chemie. Diese Entdeckung fällt in eine Zeit, in der die Einheit von anorganischer und organischer Chemie kurz zuvor von Wöhler (1824) [2] erstmals demonstriert worden war und in der auch die anorganische Koordinationschemie mit der Darstellung des ersten Komplexsalzes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (Magnus' Salz 1828) [3] gerade ihren Anfang nahm.

Obwohl Zeise's Arbeiten keineswegs unbeachtet blieben, sondern vielmehr nach heftigen Kontroversen schliesslich allgemeine Anerkennung fanden, blieb die tatsächliche Struktur des Zeise'schen Salzes und anderer analoger Verbindungen und die Natur der Wechselwirkung zwischen Uebergangsmetall und organischer Verbindung weitgehend unverstanden. So wurden auch die Bindungsverhältnisse und molekularen Strukturen der ersten Diolefin Komplexe (Dicyclopentadien) $PtCl_2$ (Hofmann und Narbutt, 1908) [4] und (Butadien) $Fe(CO)_3$ (Reihlen, 1930) [5] zunächst nicht richtig erkannt.

Erst die von Dewar, Chatt und Duncanson [6,7] vorgeschlagenen Bindungsmodelle, durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen erhärtet, schufen die auch heute noch gültige Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen einer ungesättigten organischen Verbindung und den Atomorbitalen eines Metalls.

Dieses auf der MO-Theorie basierende Modell beschreibt am Beispiel der Silber- und Platin-Olefin Komplexe die Bindung als zweifache Wechselwirkung zwischen Metall und Olefin:

- a) Überlappung der π -Elektronen des Olefins mit leeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie
- b) Rückbindung durch Übertragung von Elektronendichte aus gefüllten Metall-d-Orbitalen in das leere π^* -Orbital des Olefins.

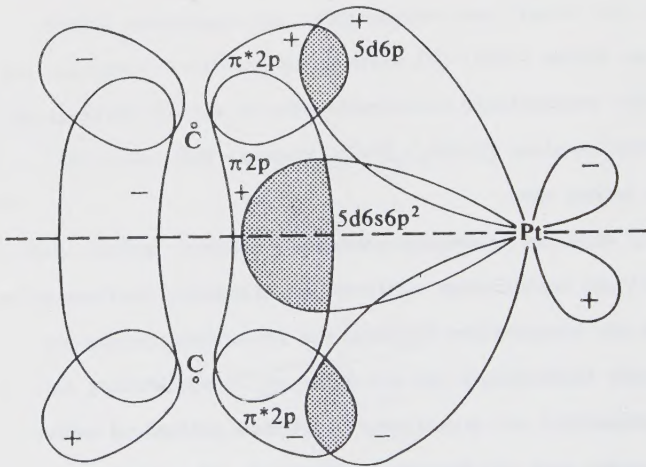


Fig. 1: Das Dewar-Chart-Duncanson Modell am Beispiel der Bindung zwischen Platin und Äthylen

Prinzipiell lässt sich sagen, dass die Reaktionsfähigkeit ungesättigter organischer Verbindungen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls entscheidend beeinflusst wird. Dies kann einerseits zur Stabilisierung reaktiver, in freier Form nicht beständiger Moleküle führen.

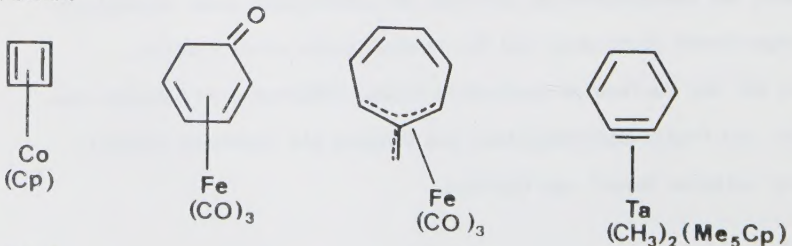


Fig.2

Fig.2 zeigt einige Beispiele stabiler Uebergangsmetallkomplexe, bei denen die freien Liganden nur kurzzeitig oder in isomerer Form stabil sind [93 - 99].

Andererseits lässt sich jedoch auch die Reaktionsfähigkeit inerter Moleküle durch Komplexbildung steigern. Daraus ergeben sich zum Teil völlig neue Reaktionsmöglichkeiten, aber auch bekannte Umsetzungen lassen sich unter milderen Bedingungen und gegebenenfalls auch selektiver durchführen.

Auf Grund dessen werden heute Uebergangsmetallkomplexe auch in der industriellen Synthese als Katalysatoren in homogener Phase eingesetzt. Als Beispiele für grosstechnische Verfahren, in denen dies eine Rolle spielt, seien hier genannt:

- Hydrierungen
- C-C-Verknüpfung, Oligomerisierung
- Polymerisation
- asymmetrische Synthese
- Hydroformylierung

Die veränderte Reaktivität komplexgebundener Moleküle kann aber auch für stöchiometrische Umsetzungen in der organischen Synthese von Bedeutung sein. Neben neuen Reaktionsklassen, wie 'Oxidative Addition' und 'Reduktive Elimination', findet man auch die aus der klassischen organischen Chemie bekannten Reaktionsprinzipien wie nukleophile oder elektrophile Addition und Substitution sowie Valenzisomerisierungen. Hier sind jedoch grundsätzliche Unterschiede in der Reaktionsführung und auch im Mechanismus festzustellen.

In zunehmendem Masse wird dabei heute nicht nur dem organischen Teil des Moleküls Beachtung geschenkt, sondern vor allem auch dem Einfluss des jeweiligen Metalls wie auch der übrigen Liganden. Es fehlt dabei

nicht an Versuchen einer systematischen Darstellung [8,8a].

Die grosse Variationsbreite der Reaktionsmöglichkeiten, verbunden mit der Vielzahl der als Bindungspartner beteiligten Metalle und ihrer anderen Liganden, hat jedoch bis heute eine allgemeine und einheitliche Beschreibung metallorganischer Reaktionsmechanismen verhindert.

Zu diesem Themenkomplex sollte die vorliegende Arbeit neue Beiträge leisten und am Beispiel der Cycloolefinkomplexe grundsätzliche Aspekte der Synthese stabiler Metallolefin-Komplexe, ihrer Struktur und Reaktivität beleuchten.

Cyclische Di- und Oligoolefine eignen sich für diese Untersuchungen besonders gut, da sie eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Metallkomplexen zeigen [9,10] und meist auch leicht zugänglich sind. Da, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die Doppelbindungen in diesen Systemen stets cis-verknüpft sind, bleibt die Zahl möglicher Isomere überschaubar. Die grössere Starrheit cyclischer Olefine und das Auftreten transannularer Wechselwirkungen schränkt auch die Zahl denkbarer Konformationen stark ein.

Zunächst waren die Zusammenhänge zwischen der Konformation eines cyclischen Olefins und seiner Fähigkeit zur Komplexbildung innerhalb verschiedener Koordinationspolyeder zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass eine starke gegenseitige Beeinflussung der Bindungspartner sichtbar wird.

Anhand von Strukturmodellen wird deutlich, dass Olefine zur Komplexbildung oft eine andere als die in freier Form bevorzugte Konformation einnehmen müssen, um eine optimale Überlappung ihrer π -Orbitale mit den jeweiligen Metallorbitalen zu gewährleisten. Wenn mehr Doppelbindungen zur Verfügung stehen, als das Übergangsmetall zur Absättigung seiner Valenzschale benötigt, werden selektiv nur die Doppel-

bindungen komplexiert, die sich besonders gut in das jeweilige Koordinationspolyeder einpassen lassen. Andererseits stabilisieren cyclische Olefine mit besonders günstiger Anordnung der Doppelbindungen (aber auch stark gespannte oder verdrehte Olefine) bestimmte Komplextypen, die mit Liganden anderer Geometrie und Ringgrösse nicht beobachtet werden.

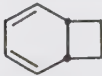
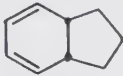
Im Zusammenhang damit sollten auch Valenzisomerisierungen komplexierter Olefine genau untersucht werden. Die bisher bekannten Beispiele [11] von metallkatalysierten Wasserstoffverschiebungen und Gerüstumlagerungen liessen keine allgemeinen Gesetzmässigkeiten ähnlich den von Woodward und Hoffmann für organische Reaktionen formulierten Regeln [12] erkennen. Ziel dieser Arbeit war es, neue Umlagerungsreaktionen zu finden und ihren mechanistischen Ablauf so weit wie möglich aufzuklären. Insbesondere sollte versucht werden, Zwischenstufen solcher Valenzisomerisierungen zu isolieren oder wenigstens ihre Existenz indirekt, etwa durch Markierungsexperimente, nachzuweisen. Ein weiteres Hauptaugenmerk richtete sich auf nukleophile Additionsreaktionen tertiärer Phosphine an kationische Olefinkomplexe. Diese Reaktionen verdeutlichen besonders die thermodynamisch oder kinetisch bevorzugten Richtungen eines nukleophilen Angriffs an den jeweiligen metallorganischen Komplex und eröffnen gleichzeitig den Weg zu neuen synthetisch interessanten organischen Phosphoniumsalzen.

Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit lagen vor allem

a) bei der Ausarbeitung neuer synthetischer Methoden und der Verbesserung bekannter Verfahren , vor allem um auch solche Komplexe zugänglich zu machen, deren Synthese bisher gescheitert war, die jedoch in den geplanten Untersuchungen eine Schlüsselstellung einnahmen

b) bei der Charakterisierung aller Komplexe mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und der Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung der beobachteten Resonanzsignale und der Komplexierungsart und Geometrie der jeweiligen koordinierten Olefine.

Tab.1: Cycloolefine, deren Koordinationsverhalten untersucht wurde

Summenformel	Struktur und systematischer Name		
C_7H_{10}		Cyclohepta-1,3-dien	 Cyclohepta-1,4-dien
C_7H_8		Cyclohepta-1,3,5-trien	
C_8H_{10}		Cycloocta-1,3,5-trien	 Cycloocta-1,3,6-trien  Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien
C_9H_{12}		Cyclonona-1,3,5-trien	 Cyclonona-1,3,6-trien  Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien
C_9H_{10}		Cyclonona-1,3,5,7-tetraen	 Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien  Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$		Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on	 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$		Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien	 Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien

II. Isomerie und Konformation komplexierter Di- und Oligoolefine

1. Ringsysteme mit sieben Kohlenstoffatomen

a) Einleitung

Cyclohepta-1,3,5-trien (C_7H_8) ist ein nicht-planares konjugiertes Polyolefin, dessen organische Chemie in mehreren Reviewartikeln ausführlich behandelt worden ist [13,14]. Seine Bedeutung als Ligand für die metallorganische Chemie wurde schon recht früh erkannt und die daraus resultierende Chemie ebenfalls in Uebersichtsartikeln zusammengefasst [9,10].

Die sechs olefinischen Kohlenstoffatome des Cycloheptatriens liegen näherungsweise in einer Ebene und bilden ein delokalisiertes π -System. Cycloheptatrien sollte aber auch in der komplexierten Form als olefinischer Ligand betrachtet werden und nicht als "quasi-aromatisches" Molekül. Dies wird auch durch die Röntgenstruktur von $C_7H_8Mo(CO)_3$ bestätigt, die im konjugierten Triensystem alternierende Abstände für Doppel- und Einfachbindungen zeigt [9].

Cycloheptatrien kann als hexahapto- (η^6) , aber auch als tetrahapto- (η^4) Ligand mit einer nicht-komplexierten Doppelbindung, auftreten.

Typische Vertreter seiner Komplexe sind:

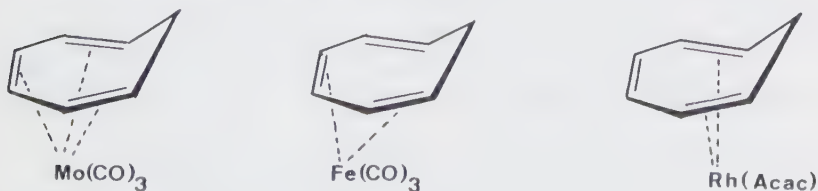


Fig.3

In Abhängigkeit des jeweiligen Koordinationspolyeders bindet Cyclo-

heptatrien also als η^4 -Ligand entweder über ein 1,3-Diensystem oder über zwei nicht benachbarte Doppelbindungen.

Cyclohepta-1,3-dien (C_7H_{10}) war bisher hauptsächlich als Ligand in Eisencarbonylkomplexen eingesetzt worden. Sein Valenzisomeres Cyclohepta-1,4-dien ist auch in der organischen Chemie nahezu unbekannt und als metallorganischer Ligand bisher nur einmal erwähnt [15].

Während die Chemie der Eisencarbonylkomplexe mit Siebenringliganden gut untersucht ist, war über die isoelektronischen Cyclopentadienyl-Cobalt (I) Komplexe dieser Liganden bisher nicht berichtet worden.

Im Rahmen der geplanten Untersuchungen kam jedoch der Stereochemie von Co(I) und Rh(I) Komplexen eine besondere Bedeutung zu, da diese Metalle über eine grössere Variationsbreite stabiler Komplexierungsarten zu verfügen scheinen [10].

So macht eine neuere Arbeit von Geiger [16] darauf aufmerksam, dass der schon länger bekannte Cyclooctatetraenkomplex $CpCoC_8H_8$ [Cp = Cyclopentadienyl] auf Grund von NMR- und elektrochemischen Messungen als dynamisches Gemisch zweier isomeren Formen vorliegt, nämlich $CpCo(1-4\eta\text{-Cyclooctatetraen})$ in ca 25% und $CpCo(1,2:5,6\eta\text{-Cyclooctatetraen})$ in ca 75%. Diese Resultate lassen auf einen nur geringen Enthalpieunterschied der beiden Komplexierungsarten schliessen. Wir wollten deshalb untersuchen, ob auch bei Komplexen mit Siebenringliganden ähnliche Gleichgewichte beobachtet werden können.

b) Komplexe mit Cobalt (I) [115]

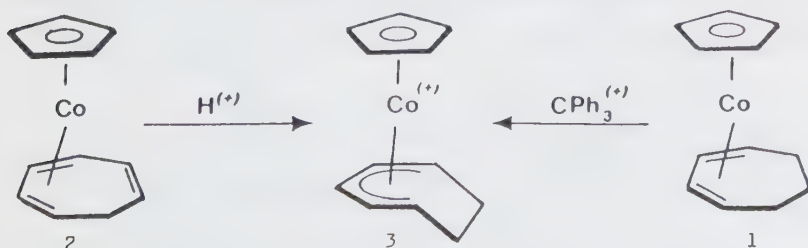
Bei längerer Reaktion zwischen $CpCo(CO)_2$ mit Cyclohepta-1,3-dien in siedendem n-Oktan wird der Komplex $CpCoC_7H_{10}$ (1) in guten Ausbeuten als rotes Öl erhalten. Eine gleichzeitig erschienene Arbeit

von Reger und Dukes [17] berichtet ebenfalls von der Darstellung dieses Komplexes auf einem anderen Weg. Unter analogen Bedingungen gelingt auch die Synthese des Cycloheptatrienkomplexes CpCoC_7H_8 (2) als dunkelrotes, kristallines Produkt, obwohl Reger und Dukes unter ähnlichen Bedingungen diese Verbindung nicht isolieren können. Entscheidend für eine gute Ausbeute ist offenbar die Verwendung von frisch destilliertem $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Ausgangsmaterial und eine lange Reaktionszeit von ca 60 h. Die Umsetzung von Cobaltocen mit Lithium in Gegenwart von Cycloheptatrien bei -10° nach der allgemeinen Methode von Jonas [18] liefert diesen Komplex ebenfalls in guten Ausbeuten.



Das ^{13}C -sowie auch das ^1H -NMR Spektrum beweisen eindeutig, dass Verbindung 2 (1-4 η -Cycloheptatrien)CoCp ist. Die gleichzeitige Bildung eines isomeren Komplexes (1,2:5,6 η -Cycloheptatrien)CoCp ist nicht nachweisbar (Tab.2).

Die freie Doppelbindung von 2 lässt sich bereitwillig mit starken Säuren protonieren (was auch von der analogen Eisentricarbonylverbindung bekannt war) unter Bildung des sehr stabilen Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_7\text{H}_9]^+$ (3), isoelektronisch zu den bekannten Cobalticeniumsalzen. Als alternative Methode zur Darstellung dieses Komplexes bietet sich auch die Abspaltung eines Hydridions mittels $[\text{CPh}_3]^+$ ausgehend von 1 an, die ebenfalls in guten Ausbeuten verläuft.



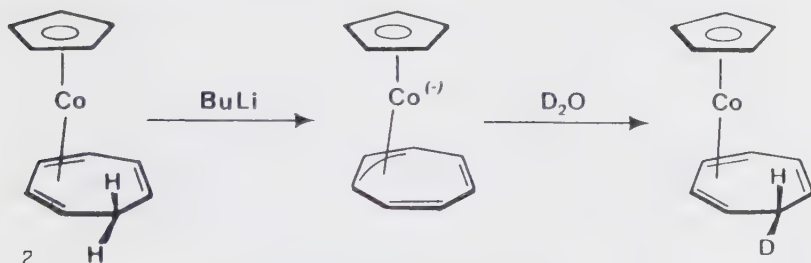
Verbindung 3 hat die erwartete 1-5 η -Komplexierungsart des Cycloheptadienylliganden und ist damit nicht mit dem von Lewis und Parkins hergestellten instabilen Komplex $[\text{CpCoC}_7\text{H}_9]^+$ identisch [19], für den die Autoren eine 1-3:5,6 η -Koordination vorschlagen.

Die Leichtigkeit, mit der Verbindung 3 nahezu quantitativ auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich ist, steht im Kontrast zur Bildung der entsprechenden Cyclohexadienylverbindung $[\text{CpCoC}_6\text{H}_7]^+$, die weder durch Hydridabspaltung aus CpCoC_6H_8 erhalten werden konnte [9], (diese Reaktion führt direkt zu $[\text{CpCoC}_6\text{H}_6]^{2+}$) noch durch Protonierung, da die zu 2 analoge Benzolverbindung $\text{CpCo}(1\text{-}4\eta\text{C}_6\text{H}_6)$ nicht bekannt ist.

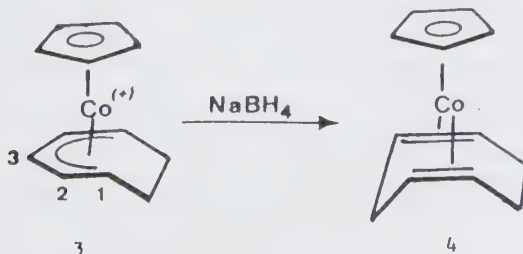
Bisher ist es uns nicht gelungen, den Tropyliumkomplex $[\text{CpCoC}_7\text{H}_7]^+$ durch Hydridabspaltung ausgehend von 2 herzustellen. Es ergeben sich stets Substanzgemische, die nicht aufgetrennt werden können. Vermutlich greift das elektrophile Reagens $[\text{CPh}_3]^+$ in einer Nebenreaktion sowohl am Fünfring unter Substitution als auch am Siebenring unter Addition an. Als weitere Methode zur Synthese dieser Verbindung bietet sich die Darstellung des Komplexes $\text{CpCo}(7\text{-Methoxy-cycloheptatrien})$ an, der durch Protonierung und nachfolgende Abspaltung von CH_3OH ebenfalls das Kation $[\text{CpCoC}_7\text{H}_7]^+$ liefern sollte. Dieser Weg hatte sich für die Synthese des analogen Eisenkomplexes $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ bewährt [20]. Weder thermische oder photochemische Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit 7-Methoxy-cycloheptatrien noch Reduktion von CoCp_2 mit Lithium in Gegenwart des Liganden liefert jedoch das gewünschte Produkt $\text{CpCoC}_7\text{H}_7\text{OCH}_3$.

Die in-situ Bildung des anionischen Tropyliumkomplexes $[\text{CpCoC}_7\text{H}_7]^-$ durch Deprotonierung von 2 kann jedoch eindeutig bewiesen werden. Bei Umsetzung von 2 mit Butyllithium in THF beobachtet man einen sofortigen Farbwechsel der Lösung von dunkelrot nach

olivegrün. Nach Zugabe von H_2O färbt sich die Lösung wieder rot und die Ausgangsverbindung 2 wird in guten Ausbeuten zurückgewonnen. Beim Quenchen der Lösung mit D_2O wird dagegen vorwiegend das monodeuterierte Produkt $\text{CpCoC}_7\text{H}_7\text{D}$ nachgewiesen. Anhand des ^1H -NMR Spektrums lässt sich zeigen, dass der Angriff von D^+ ausschliesslich von exo erfolgt ist. Beim Erwärmen der Lösung wird keine Veränderung des Spektrums beobachtet, die auf eine Deuteriumwanderung innerhalb des Siebenrings schliessen liesse.



Die Reduktion des kationischen Komplexes 3 mit NaBH_4 verläuft ebenfalls sehr glatt. Nach chromatographischer Trennung werden zwei Produkte isoliert, die jedoch beide nicht mit 1 identisch sind. Die erste Verbindung ist ein tiefschmelzender orangefarbener Festkörper der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_7\text{H}_{10}$. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen diese Verbindung als $\text{CpCo}(\text{Cyclohepta-1,4-dien})$ (4) aus.



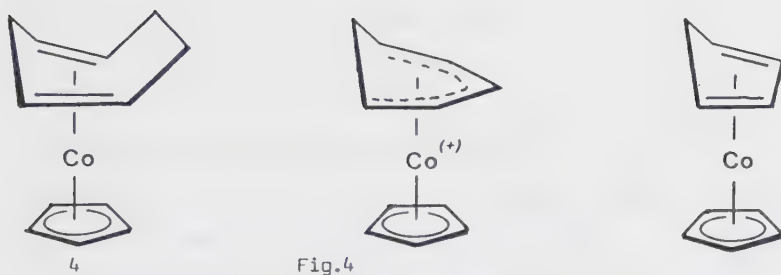
Der Angriff des Hydridions ist also am Kohlenstoff C(3) des Dienylsystems von 3 erfolgt. Komplex 4 ist bis mindestens 100° stabil, ohne durch Wasserstoffverschiebung in sein Isomeres 1 überzugehen.

Im Gegensatz dazu ergibt die Reduktion von $[\text{CpCoC}_6\text{H}_7]^+$ nur $\text{CpCo}(\text{Cyclohexa-1,3-dien})$, wie schon von Herberich berichtet worden war [21].

Der bisher einzige Übergangsmetallkomplex des Cyclohepta-1,4-diens war von Lewis et al. beschrieben worden [15]. Er bildete sich bei der Reduktion von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{FeC}_6\text{H}_8(\text{CO})]^+$ mit NaBH_4 , war jedoch nicht so stabil wie 4 und lagerte rasch zum 1,3-Isomeren um.

Die Struktur des zweiten Reduktionsproduktes konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum lässt jedoch eine ziemlich komplizierte Struktur vermuten, da es mindestens 12 unterschiedliche Kohlenstoffresonanzen im aliphatischen und olefinischen Bereich zeigt, die wir bisher nicht eindeutig zuordnen konnten.

Das ^{13}C -NMR von 4, aber auch das des Cyclohexadienylkomplexes $[\text{CpCoC}_6\text{H}_7]^+$ zeigen ungewöhnliche chemische Verschiebungen (Tab.2,3) für den olefinischen Liganden. Gemeinsames Strukturmerkmal beider Verbindungen ist eine aus der Ringebene herausgebogene Methylengruppe (Fig.4, siehe auch Anhang S.104). Die dazu benachbarten olefinischen Kohlenstoffatome erscheinen bei wesentlich höherem Feld als die Signale der anderen koordinierten olefinischen Kohlenstoffe. Das gleiche Phänomen beobachtet man auch bei den Spektren der Cyclopentadien-Komplexe CpCoC_5H_6 und CpRhC_5H_6 [116], die ebenfalls die gleiche zurückgebogene Methylengruppe aufweisen. Hier erscheinen die Signale der benachbarten olefinischen Kohlenstoffe C(1) und C(4) sogar bei höherem Feld als die der Methylengruppe selber.



Ähnliche chemische Verschiebungen treten jedoch nicht auf, wenn die olefinischen Kohlenstoffe durch zwei Methylengruppen getrennt sind, wie etwa in den Verbindungen $\text{CpCo}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$, $\text{CpCo}(\text{Cyclohexa-1,3-dien})$ oder $[\text{CpCoC}_7\text{H}_9]^+$ (3).

Tab. 2: ^{13}C -NMR Daten der neutralen Cobalt Olefinkomplexe, in C_6D_6 , protonrauschenkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung			
	Cp	Olefin.nicht-koord.	Olefin.koord.	Aliphatisch
$\text{CpCo}(\text{Cyclohepta-1,3-dien})$ (1)	80.9		80.4 47.7	30.0
$\text{CpCo}(\text{Cyclohepta-1,4-dien})$ (4)	81.7		59.8 22.1	24.2
$\text{CpCo}(\text{Cycloheptatrien})$ (2)	80.3	129.7 123.9	86.7 80.7	28.7
$\text{CpCo}(\text{Cyclopentadien})$	78.7		76.2 38.3	40.6
$\text{CpCo}(\text{Cyclohexa-1,3-dien})$	82.6		80.5 56.1	28.7
$\text{CpCo}(\text{Bicyclo}[4.2.0]\text{octa-2,4-dien})$	79.1		78.2 59.9	39.0 23.6
$\text{CpCo}(\text{Cycloocta-1,5-dien})$	83.8		63.2	32.3
$\text{CpCo}(\text{Cycloocta-1,3,5-trien})$	84.1	136.0	67.8 64.7	32.9
$\text{CpCo}(1,2:5,6\eta\text{-Cyclooctatetraen})$	84.5	135.5	68.7	
$\text{CpCo}(1\text{-}4\eta\text{-Cyclooctatetraen})$	70.9		94.2	

Tab.3: ^{13}C -NMR Daten der kationischen Cobalt Olefinkomplexe, in CD_3NO_2 , protonrauschenkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS

$[\text{CpCoC}_6\text{H}_7]^+$	86.8	93.7 92.5 50.3 23.9
$[\text{CpCoC}_7\text{H}_9]^+$ (3)	87.9	101.8 95.6 90.3 34.9

Die Umsetzung von 3 mit Tri-isopropylphosphin, die überraschenderweise einen anderen sterischen Verlauf nimmt als die Reduktion mit NaBH_4 , wird noch in Kapitel III ausführlich diskutiert werden.

Die ^{13}C -NMR Daten der hier behandelten Verbindungen sind in Tab. 2 und 3 zusammengefasst. Zusätzlich wurden auch die chemischen Verschiebungen bisher schon bekannter Cycloolefinkomplexe ermittelt. Der Vergleich dieser Daten zeigt, dass Moleküle ähnlicher Geometrie auch zu ähnlichen Aufspaltungsmustern und Signallagen Anlass geben.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auch unbekannte Verbindungen schnell als 1,3-, 1,4- oder 1,5-gebundene Olefinkomplexe zuzuordnen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Cobalt (und auch Rhodium) bei der Bindung an Siebenringliganden eine grössere Variationsbreite der möglichen Komplexierungsarten zeigen als die entsprechenden Eisentricarbonylkomplexe mit ihrer ausgeprägten Bevorzugung für konjugierte 1,3-Diensysteme.

Während Cobalt gegenüber Cycloheptatrien eine 1,3-Bindungsart bevorzugt, ist bei den isomeren Cycloheptadienen sowohl der 1,3- als auch der 1,4-Dienkomplex darstellbar und stabil. Für den schwer zugänglichen $\text{CpRh}(\text{Cycloheptatrien})$ -Komplex war bereits früher eine 1,2:5,6 η -Bindungsart postuliert worden [10], die nach eigenen Messungen ganz sicher in dem Komplex $(\text{Acac})\text{RhC}_7\text{H}_8$ [22] vorliegt. Für den kationischen Komplex $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhC}_7\text{H}_8]^+$ waren verschiedene Strukturen vorgeschlagen worden [23], nach unseren Messungen ist der Ligand hier eindeutig η^6 -gebunden [116].

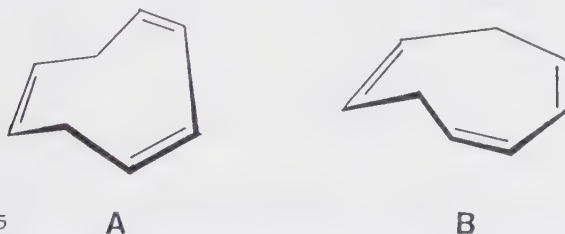
Bei Cobalt und Rhodium können somit kleine Änderungen in der Koordinationssphäre des Metalls auch eine andere Komplexierungsart eines Polyolefins induzieren.

2. Ringsysteme mit acht Kohlenstoffatomen

a) Einleitung

Cyclooctatetraen C_8H_8 hat von allen Polyolefinen wohl die reichste Koordinationschemie. Eine umfassende Darstellung findet sich in dem Buch von Deganello [10]. Ebenfalls gut untersucht ist die Chemie des Cycloocta-1,3,5-triens und seines Valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. Cycloocta-1,3,6-trien ist bisher nur einmal als metallorganischer Ligand erwähnt, jedoch weder strukturell noch spektroskopisch ausreichend charakterisiert [24].

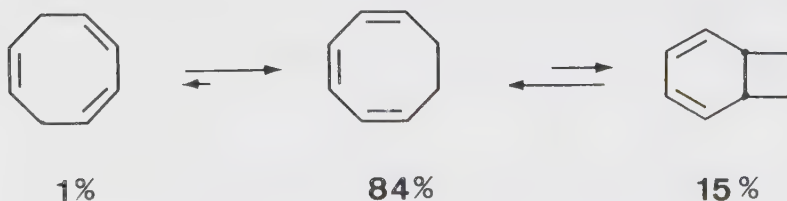
Modellbetrachtungen am Cycloocta-1,3,6-trien legen nahe, dass dieses Olefin in freier Form in einer zur Komplexbildung ungünstigen Konformation A vorliegt (Fig.5, siehe auch Anhang S.104).



Das 1H -Kernresonanzspektrum bei 360 MHz bestätigt diesen Befund, denn es wird keine 3J -Kopplung zwischen den vicinalen Protonen des 1,3-Diensystems beobachtet, was für eine Verdrehung der zwei Doppelbindungen um ca 90° zueinander spricht. Die Abwesenheit einer Absorptionsbande im UV im für konjugierte Doppelbindungen typischen Bereich kann ebenfalls als Beleg für die Verdrehung der Dien-Einheit herangezogen werden [25]. Da vermutlich eine beträchtliche Flexibilität des Ringsystems vorliegt, ist eine für die Komplexbildung günstige symmetrischere Konformation B wahrscheinlich leicht zu

erreichen, wobei jedoch unter Umständen eine transannuläre sterische Wechselwirkung der beiden axialen aliphatischen Wasserstoffatome hinderlich sein könnte (s. Anhang).

Alle bisher beschriebenen Umsetzungen von 1,3,6- C_8H_{10} mit Metallcarbonylen führten zur Bildung von Komplexen des Cycloocta-1,3,5-triens oder seines Valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien [26]. Dies war jedoch nicht überraschend, da bekannt ist, dass Cycloocta-1,3,6-trien unter den gewählten Reaktionsbedingungen (ab 100°) über eine 1,5-Wasserstoffverschiebung fast vollständig in das 1,3,5-Isomere übergeht [27] und dieses seinerseits in einem dynamischen Gleichgewicht mit seinem bicyclischen Valenztautomeren steht.



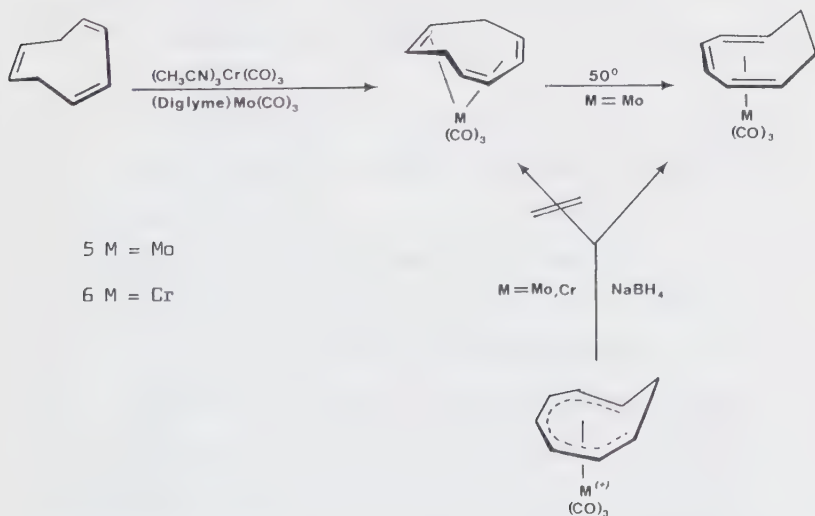
Umsetzungen mit diesem Liganden erscheinen deshalb nur unter milderen Reaktionsbedingungen sinnvoll, um eine Valenzisomerisierung vor der Komplexbildung zu verhindern.

Zu untersuchen war, ob 1,3,6- C_8H_{10} überhaupt als η^4 - oder η^6 -Ligand in der metallorganischen Chemie verwendbar ist, welche Konformation es dabei einnimmt und ob metallkatalysierte Wasserstoffverschiebungen in seinen Komplexen zu beobachten waren.

b) Komplexe mit Chrom, Molybdän (0) [105]

Bei Umsetzung von Cycloocta-1,3,6-trien mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $(\text{Diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur in THF sind tatsächlich die

entsprechenden Tricarbonylkomplexe dieses Liganden in guten Ausbeuten erhältlich. Durch Umkristallisation in n-Hexan lässt sich 1,3,6-C₈H₁₀Mo(CO)₃ (5) leicht von geringen Verunreinigungen des besser löslichen 1,3,5-C₈H₁₀Mo(CO)₃ abtrennen. Zur Synthese des Chromkomplexes empfiehlt sich eine zusätzliche Reinigung des Liganden über sein Silbernitrataddukt [25]. 1,3,6-C₈H₁₀Cr(CO)₃ (6) kristallisiert bei - 30⁰ in schwarz-braunen Prismen, 5 dagegen in orange-braunen langen Nadeln. Die Komplexe sind relativ labil in Lösung, können jedoch in fester Form unter Stickstoff einige Zeit gelagert werden.



Das ¹H-NMR-Spektrum von 5 zeigt, dass der Ligand in komplexierter Form tatsächlich die symmetrische Konformation B einnimmt. Das Spektrum ist im olefinischen Teil dem von (Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien)Cr(CO)₃ sehr ähnlich (siehe II.3.c) und belegt damit die geometrische Verwandtschaft dieser beiden Komplexe. Es zeigt ein Sextett bei δ = 4.35 ppm und Multipletts bei 3.1 und 2.0 (Intensität

2:4:4).

Tab.4: $\nu(\text{CO})$ -Daten der Komplexe 5 und 6, in n-Hexan, IR-Frequenzen in cm^{-1}

5	1896	1917	1989
6	1916	1944	2000

Vorherige Versuche hatten gezeigt, dass die hier beschriebenen Komplexe nicht auf anderem Wege darstellbar sind. So führt Reduktion der Homotropyliumkomplexe $[\text{C}_8\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3]^+$ mit NaBH_4 lediglich zu den bekannten Verbindungen $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{M}(\text{CO})_3$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$]. Beim Erwärmen von 6 auf 100° wird hauptsächlich Zersetzung beobachtet, wobei die Ausgangsverbindung in geringen Ausbeuten zurückgewonnen wird.

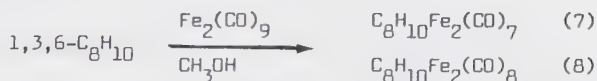
5 dagegen lagert schon bei 50° in Cyclohexan (1 h) über eine Wasserstoffverschiebung nahezu quantitativ in $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$ um. Der Befund, dass 5 nicht durch Umsetzung von $1,3,6\text{-C}_8\text{H}_{10}$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 125° zugänglich war [26] ergibt sich somit zwangsläufig. Bei Lagerung von 5 bei -10° wird selbst im Festkörper eine sehr langsame Umlagerung zum 1,3,5-Isomeren beobachtet.

Für die Umlagerung $1,3,6\text{-C}_8\text{H}_{10} \longrightarrow 1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ wurde bei 100° ein Wert für k von $1,24 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt [27], was einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 15.5 \text{ h}$ entspricht. Aus den gegenwärtigen Daten lässt sich eine mehr als tausendfache Beschleunigung dieser Valenzisomerisierung durch Komplexbildung ableiten.

Ähnliche metallkatalysierte Doppelbindungsverschiebungen waren bereits am $\text{C}_7\text{H}_7\text{DMo}(\text{CO})_3$ von Grimme und Roth [28] und an $\text{C}_7\text{H}_7\text{RMo}(\text{CO})_3$ von Pauson [28a] untersucht worden. Sie verlaufen ebenfalls wesentlich rascher als die Umlagerung der freien Liganden.

c) Komplexe mit Eisen (0), Cobalt und Rhodium (1) [107]

Wegen der vermuteten geringen thermischen Stabilität der gebildeten Komplexe wurden für die Reaktion von Cycloocta-1,3,6-trien mit Eisencarbonylen ebenfalls besonders milde Bedingungen gewählt. Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Methanol bei Raumtemperatur führte zu zwei gelben kristallinen Verbindungen 7 und 8, die sich durch fraktionierte Kristallisation leicht trennen lassen. Keine der beiden Verbindungen hat jedoch die erwartete analytische Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$.



Die Lage der IR-Banden deutet darauf hin, dass es sich bei 7 um eine Verbindung mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierungen, bei 8 dagegen um einen bis- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex handeln müsste (Tab.5). Dies war auf Grund der allgemein geringen Stabilität bisher bekannter Tetracarbonylkomplexe nicht substituierter Olefine verwunderlich. Andererseits hatten Hansen und von Büren [29] kürzlich gezeigt, dass Eisentetracarbonylkomplexe von trans-verknüpften Cycloalkenen überraschende thermische Stabilität aufweisen, ebenso waren stabile $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe von Cyclobutenderivaten bekannt [30,31].

Die Struktur der zwei neuen Verbindungen kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig geklärt werden (Fig.6 und Tab.6).

In Verbindung 7 liegt Cycloocta-1,3,6-trien in der symmetrischen Konformation 8 vor, wie sie auch im Chrom- und Molybdänkomplex beobachtet wird. Für 8 dagegen zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum 8 Signale für die acht Ringkohlenstoffe, wobei zwei Signale im Bereich nicht komplexierter Doppelbindungen liegen. Dies deutet darauf hin, dass

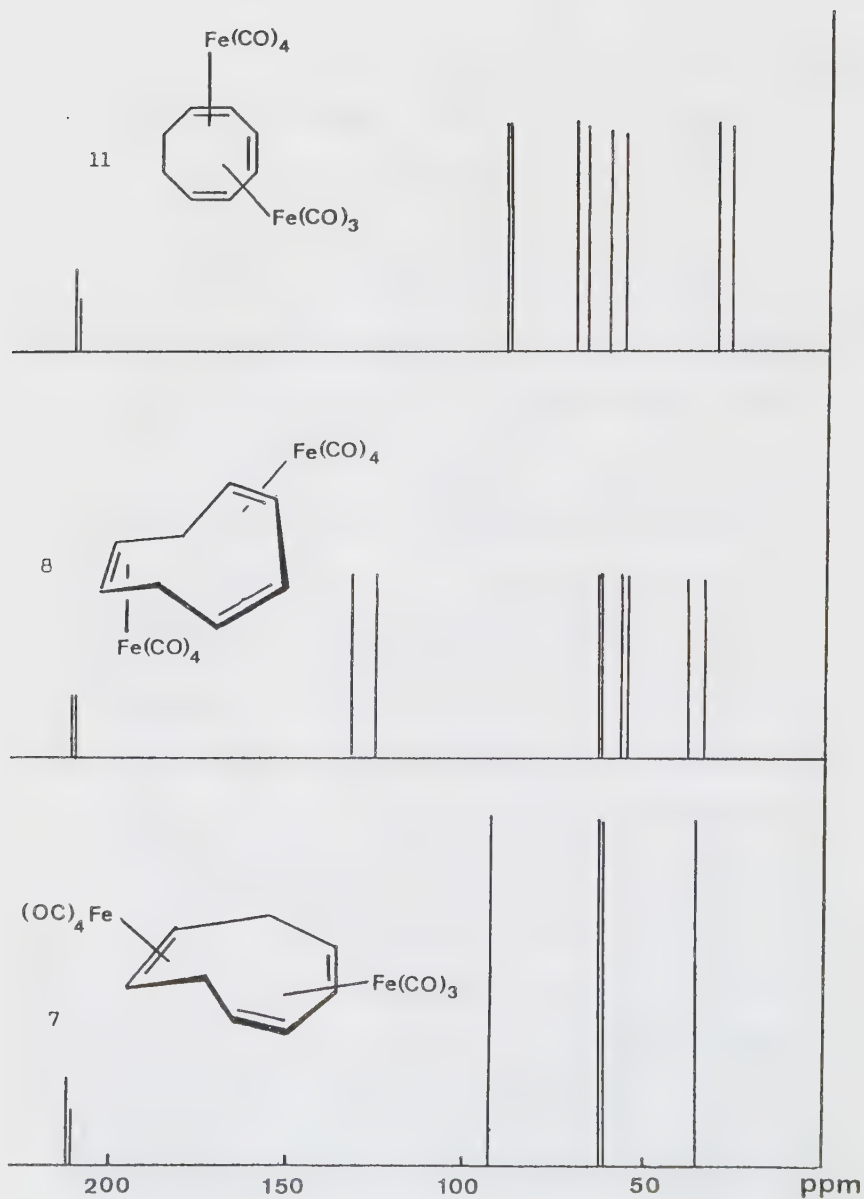


Fig.6 ^{13}C -NMR Spektren von 7,8 und 11 (schematisch)

der Ligand hier die unsymmetrische Konformation A einnimmt und die zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen in nicht äquivalenter Weise an zwei Doppelbindungen koordiniert sind. Dies lässt sich am besten durch Komplexierung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten an zwei nicht benachbarte Doppelbindungen erklären (Fig.6).

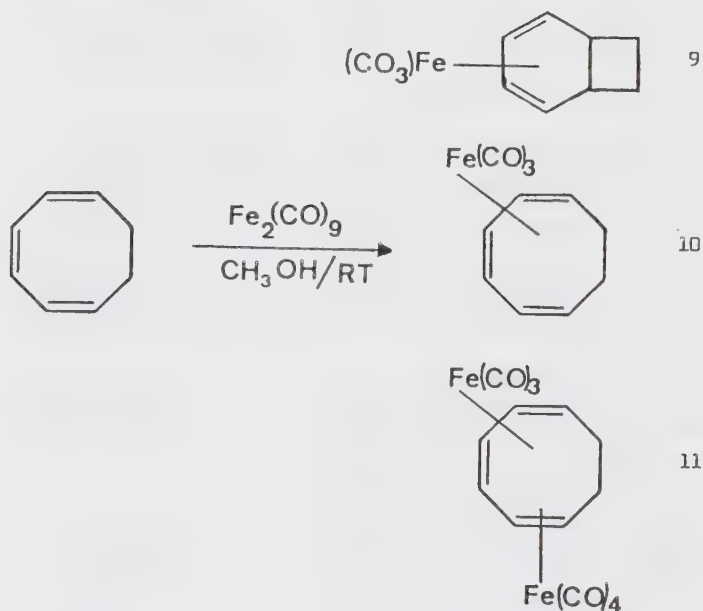
Eine weitere Komplexierungsart, die ebenfalls zu einer unsymmetrischen Struktur führen würde, nämlich cis-Anordnung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen am 1,3-Diensystem, kann anhand von Dreiding Modellen aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Beide Verbindungen erweisen sich bei Raumtemperatur in Lösung auch über längere Zeit stabil. Vermutlich führt die starke Verdrehung der Doppelbindungen und die damit einhergehende sterische Spannung in diesem Olefin zu einer ähnlichen Stabilisierung der Tetracarbonylkomplexe wie bei den von Hansen synthetisierten trans-Cycloalkenkomplexen [29].

Um ganz sicherzustellen, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um Komplexe des Cycloocta-1,3,6-triens handelt, wurde unter identischen Bedingungen auch 1,3,5- C_8H_{10} mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Methanol umgesetzt. Obwohl diese Reaktion bereits von mehreren Arbeitsgruppen, allerdings unter anderen Bedingungen, durchgeführt worden war [10], stellte sich überraschend heraus, dass als Hauptprodukt eine bisher nicht beschriebene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (11) neben den schon länger bekannten Isomeren 9 und 10 als stabile, orange-farbige und kristalline Substanz entsteht.

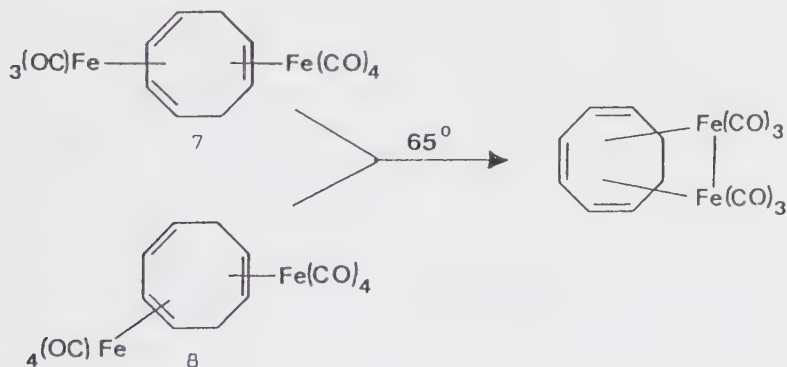
Anhand des IR- und des ^{13}C -NMR-Spektrums (Fig.6, Tab.5,6) erweist sich Verbindung 11 als nicht identisch mit seinem Strukturisomeren 7. Die Bildung von Verbindungen des Strukturtyps 7, 8 und 11 kann als

ungewöhnlich bezeichnet werden. Umsetzung anderer cyclischer Triolefine wie etwa Cycloheptatrien unter gleichen Bedingungen führt nicht zur Bildung von Tetracarbonylkomplexen, sondern nur zum bekannten $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ und $C_7H_8Fe(CO)_3$. Offenbar beeinflussen die speziellen sterischen Eigenheiten der Cyclooctatriene stark die Art der Komplexbildung.



Die Verbindungen 7 und 11 reagieren nicht mit $[CPh_3]BF_4$ unter Hydridabspaltung. Beim Erwärmen in Hexan auf 65° gehen sowohl 7 als auch 8 in guten Ausbeuten in das bekannte $1,3,5-C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ über. Auch hier wird also eine offenbar metallkatalysierte Wasserstoffverschiebung analog der Reaktion des Molybdänkomplexes 5 beobachtet. Auf Grund der guten Ausbeuten bei der Umwandlung muss vermutet werden, dass sich die Metallcarbonylgruppen in 7 und 8 auf der gleichen

Seite des Olefins befinden und die Wasserstoffverschiebung unter Umständen synchron mit dem Verlust einer bzw. zweier Carbonylgruppen und der Ausbildung der Metall-Metall-Bindung einhergeht.



11 lässt sich ebenfalls beim Erwärmen auf 65° unter CO-Verlust in C₈H₁₀Fe₂(CO)₆ überführen. Es erscheint wahrscheinlich, dass bei der Bildung von Verbindungen dieses Strukturtyps grundsätzlich immer Tricarbonyl-Tetracarbonyl-Komplexe als Zwischenstufe durchlaufen werden.

Tab.5: ν CO-Daten der Komplexe 7,8,10 und 11 in n-Hexan,

IR-Frequenzen in cm⁻¹

Komplex						
7	1986	2004	2010	2050	2083	
8	1987	2000	2009	2076	2087	
10	1984	1996	2052			
11	1979	1988	2001	2006	2048	2078

Die Kinetik der Umwandlung von 10 in 9, die bei ca 100° nahezu quantitativ verläuft, ist bereits von Brookhart untersucht worden [32]. Auf Grund eigener Untersuchungen mittels DTA (Differential-Thermo-

Analyse) ergibt sich für diesen Prozess ein ΔH von -2.63 ± 0.15 Kcal/Mol [117].

Im freien Olefin ist dagegen im dynamischen Gleichgewicht bei 115° das Cycloocta-1,3,5-trien gegenüber seinem bicyclischen Tautomeren thermodynamisch bevorzugt ($\Delta G = -1.1$ Kcal/Mol) [10].

Tab.6: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 7,8,10-13 in C_6D_6 , rauschentkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS

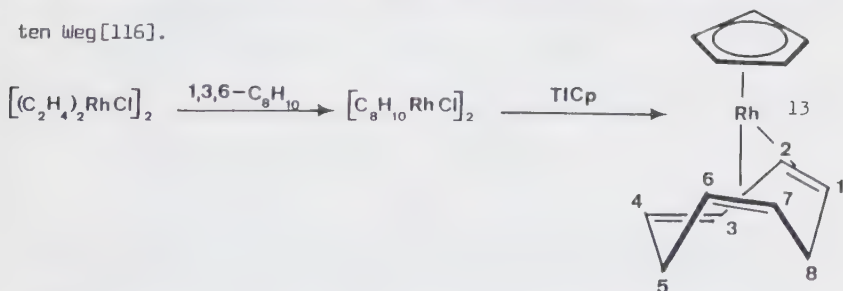
Komplex	Zuordnung						
	CO	C_5H_5	C olefin.unkoordiniert		C olefin.koordiniert		C.aliph.
7	212.0	-			91.9	61.5	34.6
	211.2				60.8		
8	212.2	-	132.6	126.0	62.7	61.2	38.4 33.2
	211.2				57.0	54.7	
10	211.5	-	131.9	122.1	88.9	88.5	24.9 22.3
					60.3	59.4	
11	212.6	-			89.8	88.7	31.2 27.4
	210.8				70.4	66.9	
					61.1	56.6	
12	-	79.1			78.1	59.9	39.0 23.6
12A	-	84.1	136.0		67.8	64.7	32.9
13	-	85.4	131.6	125.6	48.4	46.4	27.9 22.7
					19.1	18.7	

Das Gleichgewicht der Valenzisomeren wird also hier durch Komplexbildung vollständig umgekehrt, wobei allerdings die Enthalpieunterschiede beider Tautomeren im komplexierten wie in freier Form relativ gering sind. Die isoelektronischen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co(I)}$ -Komplexe dieser beiden Liganden waren bereits bekannt [10]; nach eigenen Untersuchungen fallen die beiden Komplexe bei der Umsetzung von CpCo(CO)_2 und Cycloocta-1,3,5-trien bei 125° etwa im Verhältnis 70:30 (12:12A) an. Da beide Isomeren jedoch auch bei 125° nicht in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, scheint

die Produktausbeute eher kinetisch kontrolliert zu sein. Auf Grund der anderen Koordination von 1,3,5- C_8H_{10} in 12A im Vergleich zu 10 kann eine Valenzisomerisierung im K_0 komplex vermutlich auch weniger leicht ablaufen.



Einer von Stone et al.[24] in geringer Ausbeute isolierten Verbindung wurde die Struktur eines (1-4 η -Cycloocta-1,3,6-trien)(C_5H_5)Co zugeschrieben, es fehlen jedoch ausreichende spektroskopische und strukturelle Daten. Uns gelang dagegen kürzlich die Darstellung und Charakterisierung der ersten Rhodiumkomplexe dieses Liganden auf dem unten skizzierten Weg[116].



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 13 (Tab.6) ist nur mit der Struktur eines (1,2:6,7 η -Cycloocta-1,3,6-trien)(C_5H_5)Rh vereinbar. Es zeigt ungewöhnliche Koordinationsverschiebungen der durch eine Methylengruppe getrennten olefinischen Kohlenstoffe C(1) und C(7), wie wir sie bereits bei einigen Cobaltkomplexen mit ähnlicher Geometrie beobachtet hatten (S.12). Komplex 13 repräsentiert somit wiederum eine neue Komplexierungsart und K_0 information des erstaunlich flexiblen Cycloocta-1,3,6-triens, dass sich "symbiotisch" an die verschiedenen Metallzentren anzupassen vermag.

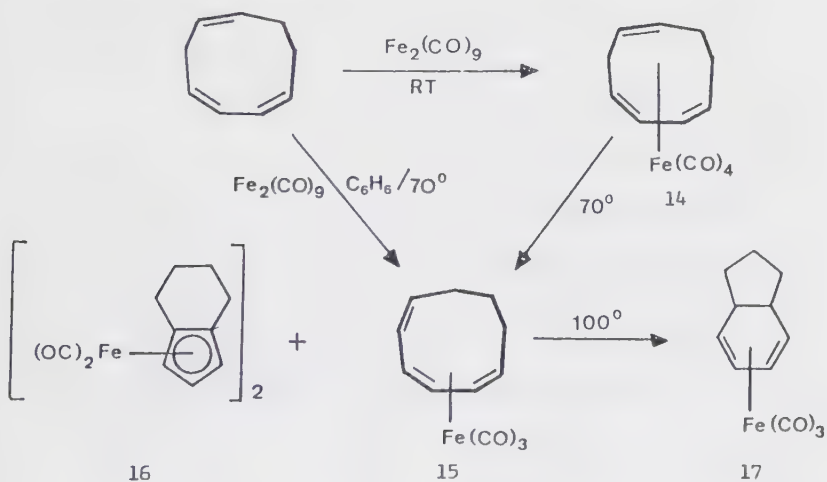
II.3. Ringsysteme mit neun Kohlenstoffatomen

a) Olefine C_9H_{12} und Eisen (0) [107]

In Erweiterung der Versuche am Cycloocta-1,3,6-trien wurde auch versucht, Cyclonona-1,3,6-trien (C_9H_{12}) als Ligand einzusetzen, um abzuklären, inwieweit das beim Cycloocta-1,3,6-trien beobachtete Koordinationsverhalten typisch für cyclische 1,3,6-Triolefine ist. Modellbetrachtungen legen nahe, dass auch dieses Olefin in einer stark verdrehten Konformation vorliegt, wobei keine Struktur (s. Anhang) erreichbar scheint, in der die Dien-Einheit auch nur annähernd planar ist, ohne dass starke transannulare Wechselwirkungen der Methylenwasserstoffe auftreten. So zeigt sich auch, dass bei Umsetzung mit $(\text{Diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$ oder $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ keine Metallkomplexe isolierbar sind. Die Bildung von Eisentricarbonylkomplexen erschien deshalb ebenfalls wenig wahrscheinlich.

Lässt man Cyclonona-1,3,6-trien bei Raumtemperatur mehrere Tage mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Methanol oder Pentan reagieren, so kann man ein wenig stabiles, gelbes Öl isolieren, dem auf Grund des IR- und des ^{13}C -NMR-Spektrums die Struktur eines $1,3,6\text{-C}_9\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_4$ (14) zugeordnet wird. Es lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, welche der drei Doppelbindungen an die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe koordiniert ist. Beim Erwärmen dieser Verbindung auf 70° oder bei direkter Umsetzung von $1,3,6\text{-C}_9\text{H}_{12}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Benzol bei 70° bildet sich in guten Ausbeuten eine Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (15) in Form oranger Kristalle. Ausserdem entsteht in geringer Ausbeute eine braunrote Verbindung $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (16), die auf Grund ihres IR- und ^1H -NMR-Spektrums mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ "strukturanalog" ist.

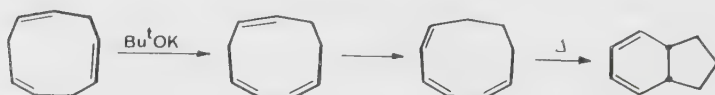
Die Verbindung 15 enthält noch geringe Mengen eines weiteren Isomeren (17), wird jedoch durch mehrmalige Umkristallisation aus Hexan rein erhalten. Auf Grund ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften ordnen wir 15 die Struktur eines (Cyclonona-1,3,5-trien)Fe(CO)₃ zu (Vergl. Tab.7).



Auch hier kommt es also zunächst zur Bildung eines Tetracarbonylkomplexes 14, der dann unter Wasserstoffverschiebung und CO-Verlust in den stabileren Cyclonona-1,3,5-trienkomplex übergeht, dessen Ligand offenbar wesentlich besser zur Komplexbildung mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ geeignet ist. Als zusätzlicher Beweis für diese Struktur mag gelten, dass 15 beim Erwärmen auf 100° vollständig in 17 übergeht, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum mit der Struktur von (Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien)Fe(CO)₃ im Einklang ist.

Cis,cis,cis-Cyclonona-1,3,5-trien ist unseres Wissens in der organischen Literatur nur einmal erwähnt [33]. Es entsteht durch

basenkatalysierte Umlagerung aus Cyclonona-1,4,7-trien.



Ueber thermische Wasserstoffverschiebungen in diesem System war bisher nichts bekannt. Dagegen lagert Cyclonona-1,3,5-trien unter recht milden Bedingungen ($\tau_{1/2} = 1.15 \text{ h}$ bei 50°) unter Ringschluss in Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien um.

Im Fall des metallkoordinierten Olefins ist offensichtlich der erste Schritt der Umlagerung, also die Wasserstoffverschiebung, metallkatalysiert und verläuft wesentlich leichter als im freien Olefin, während der electrocyclic Ringschluss im Komplex als zweite Umlagerung mit einer höheren Aktivierungsenergie als im freien Liganden verbunden ist, da synchron mit dem Ringschluss auch eine 1,2-Verschiebung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit einhergehen muss.

Tab.7: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 14,15 und 17 in C_6D_6 , rausch-
entkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung							
	CO	C olefin.unkoord.			C olefin.koord.		C.aliph.	
14	212.8	132.4	130.7		63.9	57.6	33.2	33.1
		126.0	125.3				31.7	
15	211.7	130.5	126.4		92.8	88.2	32.2	27.0
					62.1	60.2	24.9	
17	212.8				85.0	67.2	43.8	36.1
							26.3	

Eine analoge Beobachtung wurde auch von Brookhart [32] bei der kinetischen Studie der Umlagerung $10 \rightarrow 9$ gemacht, die eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als der Ringschluss des nicht koordinierten Olefins.

Als weiterer Beweis für die Struktur von 15 muss auch der Befund gewertet werden, dass sich die nicht koordinierte Doppelbindung leicht mit starken Säuren protonieren lässt.



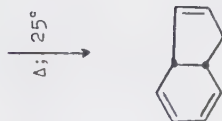
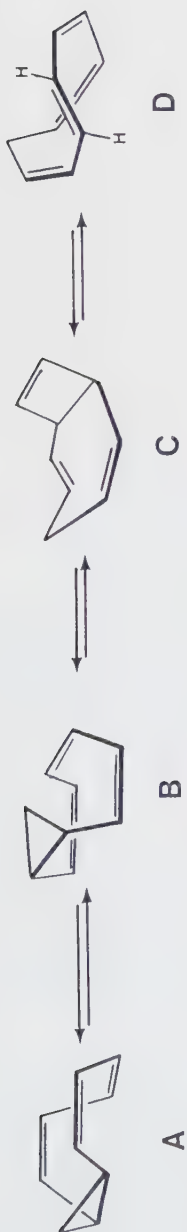
Eine Reduktion dieser Verbindung mit NaBH_4 gelingt nur unter grossen Verlusten, wobei das entstehende instabile hellgelbe Produkt sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung vollends zersetzt.

Tab.8: νCO -Daten der Komplexe 14. - 17 in n-Hexan,
IR-Frequenzen in cm^{-1}

Komplex			
14	1979	2000	2080
15	1976	1986	2048
16	1781	1949	1994
17	1978	1983	2040

b) Olefine C_9H_{10} , Einleitung

Das Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Ringsystem ist in teilweise sehr guten Ausbeuten durch Reaktion von $C_8H_8^{2-}$ mit geminalen Dihalogoverbindungen zugänglich [34]. Der unsubstituierte Kohlenwasserstoff liegt in freier Form in einem Gleichgewicht von gestreckter (A) und gefalteter (B) Konformation vor [35]. Durch Substitution am Cyclopropanring, vor allem in syn-Stellung zum Achtring, wird die Beweglichkeit des Moleküls stark eingeschränkt und es kann nur noch die gestreckte Konformation A einnehmen. In dieser Konformation wird die reversible Valenzisomerisierung zu C erschwert. C wiederum steht über eine konrotatorische Öffnung des Cyclobutenrings in einem reversiblen Gleichgewicht mit cis,trans,cis,cis-Cyclonona-1,3,5,7-tetraen (D), wie durch Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht werden konnte. Die schon bei 30° ablaufende Epimerisierung der am Cyclopropanring stereospezifisch monodeutierten Verbindung C_9H_9D verläuft anhand von kinetischen Messungen ebenfalls über diese Zwischenstufen ab [35]. In welchem Masse und über welchen Mechanismus bei diesen Valenzisomerisierungen auch das symmetrische cis⁴-Cyclononatetraen durchlaufen wird, ist bis heute noch umstritten [36]. Erwiesen ist jedoch, dass, abhängig vom Substituenten am Cyclopropanring, bei der thermischen Umlagerung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Verbindungen cis- oder trans-Derivate des Dihydroindens (Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien) gebildet werden, die nur durch Ringschluss aus cis⁴-Cyclononatetraen bzw. cis,trans,cis,cis-Cyclononatetraen entstanden sein können. Sicher ist auch, dass cis⁴-Cyclononatetraen durch Bestrahlung von Bicyclo[6.1.0]nonatrien in geringer Menge darstellbar ist, jedoch schon bei Raumtemperatur langsam zu cis-Dihydroinden umlagert [37].



Auch die Protolyse des aromatischen Cyclononatetraenyl-Anions $C_9H_9^-$ liefert cis-Cyclononatetraen in guten Ausbeuten [38].

c) Olefine C_9H_{10} und Chrom, Molybdän, Wolfram (0) [103,105,106,108]

Ueber die Komplexierung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien hatte erstmals Grimme berichtet [39], dem die Darstellung des Molybdäntricarbonyl-Komplexes 19 gelang. Er leitete aus dem 1H -NMR-Spektrum ab, dass der Ligand in einer der Konformation B ähnlichen Form an das Metall gebunden ist, wobei alle drei Doppelbindungen annähernd in einer Ebene liegen und der Cyclopropanring exo zur $Mo(CO)_3$ -Gruppe steht.

Dies schien auch in Einklang mit der Reaktivität von 19 zu sein, das sich bei 125° unter Oeffnung des Cyclopropanrings in Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien- $Mo(CO)_3$ (28) umlagerte.

Eine ähnliche Umlagerung wird am freien Liganden nur dann beobachtet, wenn der Cyclopropanring mit einer Cyanogruppe oder spiro-Cyclopentadien substituiert ist [36].

Wir wollten nun versuchen, durch Variation

- a) der Substituenten am Cyclopropanring
- b) der Ringgrösse des annelierten Rings
- c) des koordinierten Metalls

Aussagen über den Mechanismus, die Variationsbreite und die Stereospezifität dieser offenbar metallinduzierten Umlagerungsreaktion zu erhalten.

Wegen der geringen thermischen Stabilität der freien Carbocyclen schied die herkömmliche Methode zur Darstellung von Triolefin- $M(CO)_3$ Komplexen ausgehend von $M(CO)_6$ aus. Die Synthese unter milden Bedingungen gelingt für Chrom unter Verwendung von $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$, für Molybdän dagegen ausgehend von $(Diglyme)Mo(CO)_3$.

Für die Synthese der Wolframkomplexe mussten zunächst neue Wege gesucht werden, da ein $(\text{Diglyme})\text{W}(\text{CO})_3$ nicht bekannt war und die Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ nach eigenen Erfahrungen erst ab 125° gute Ausbeuten lieferte. Hier bringt aber der Einsatz von $(\text{DMF})_3\text{W}(\text{CO})_3$ gute Erfolge. Dieser Komplex ist durch 1.5-stündiges Kochen von $\text{W}(\text{CO})_6$ in überschüssigem Dimethylformamid leicht zugänglich. Der entsprechende Molybdänkomplex war bereits von Werner und Coffield [40] beschrieben worden. Durch Umsetzung mit einem Ueberschuss des carbocyclischen Liganden mit diesem Reagens in THF bei Raumtemperatur entstehen die Triolefin-Wolfram-Tricarbonylkomplexe in mässigen Ausbeuten.



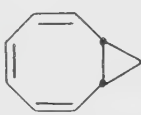
Die auf diese Weise dargestellten Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe sind in Tab. 9 zusammen mit den IR-Frequenzen im CO-Bereich aufgeführt.

Beim Versuch, diese Komplexe unter analogen Bedingungen wie Grimme [39] zur Umlagerung zu bringen, zeigt sich jedoch, dass 21, 22, 23, 24, 25 und 26 bei 125° unverändert neben Zersetzungsprodukten zurückgewonnen werden.

Dies ist erstaunlich, da die freien Liganden zum Teil bereits bei 70° einer Valenzisomerisierung unterliegen. Diese Beispiele zeigen also, dass Komplexierung eines Olefins auch zur Stabilisierung führen kann und die normalerweise auftretende Valenzisomerisierung unterdrückt wird.

Komplex 18 dagegen lagert schon bei 100° innerhalb von 5 Stunden nahezu quantitativ in den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triens (27) um. Die analoge Umlagerung des Wolframkomplexes 20 wurde gleichzeitig von einer anderen Arbeitsgruppe beschrieben [41]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 27 und der Vergleich mit dem schon von

Tab.9: νCO -Daten der Komplexe 18 - 28 in n-Hexan,
IR-Frequenzen in cm^{-1}

Ligand	Komplex		
	Chrom	Molybdän	Wolfram
	(18)	(19)	(20)
	1917	1920	1914
	1935	1940	1936
	1992	2000	1999
$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$ 		(21)	(22)
		1922	1909
		1938	1932
		2001	1999
$R_1 = \text{Cl}$ $R_2 = \text{H}$		(23)	
		1913	
		1936	
		1999	
$R_1 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $R_2 = \text{H}$	(24)	(25)	
	1922	1926	
	1938	1944	
	1995	2002	
$R_1 = \text{OCH}_3$ $R_2 = \text{H}$		(26)	
		1921	
		1939	
		2002	
	(27)	(28)	
	1895	1901	
	1905	1911	
	1978	1986	

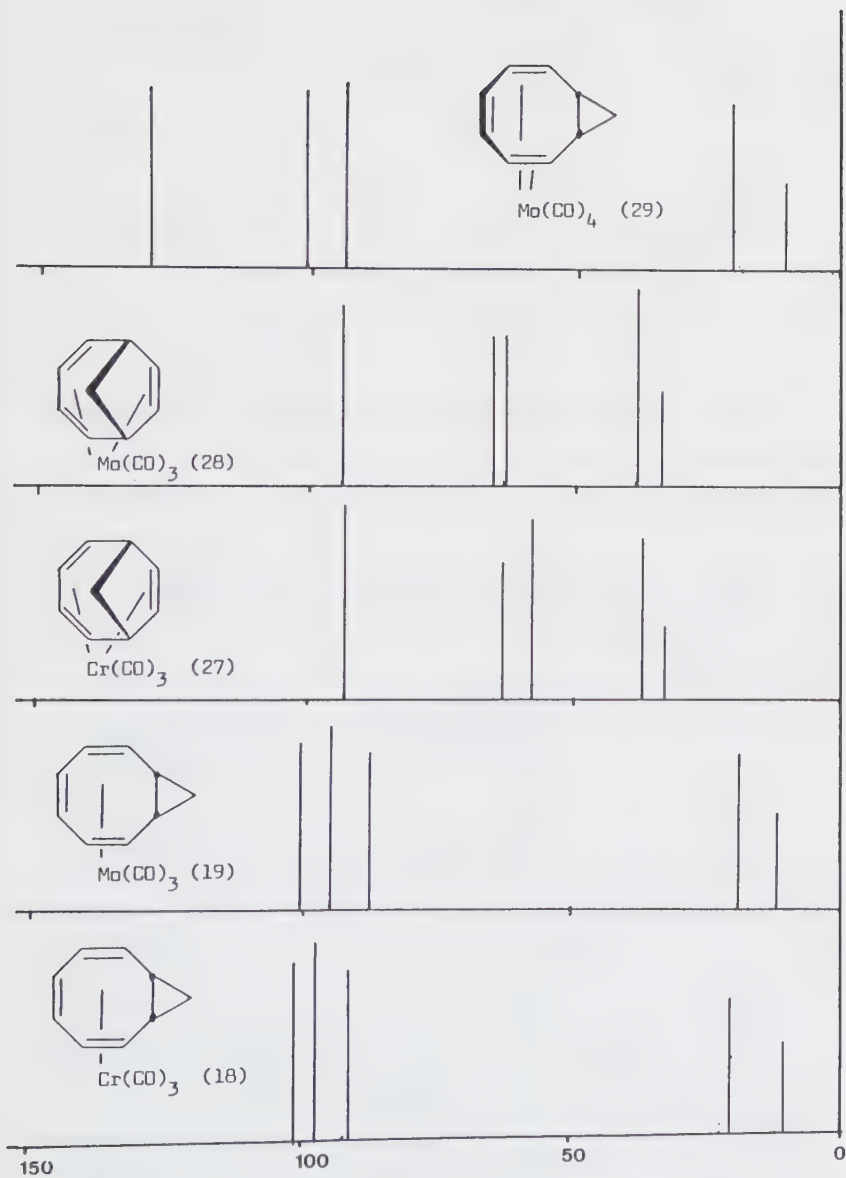


Fig. 8: ^{13}C -NMR-Spektren von 18, 19, 27, 28 und 29 (schematisch)

Grimme [39] dargestellten analogen Molybdänkomplex 28 belegt die Identität des umgelagerten Liganden. Die Umlagerung im Molybdänkomplex verläuft allerdings erst bei höheren Temperaturen (125°).

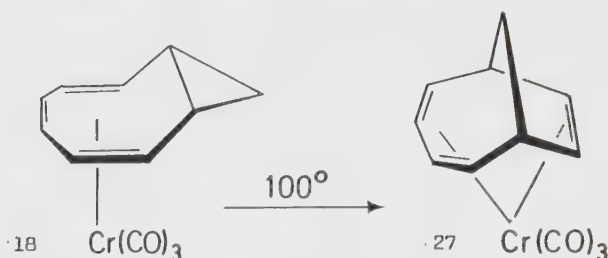


Fig.8 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe 27 und 28 im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen 18 und 19, die chemischen Verschiebungen sind in Tab.10 aufgeführt.

Tab.10: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 18-20, 27 - 29 in C_6D_6 , rausch-entkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung				
	C olefin.unkoord.	C olefin.koord.		C aliph.	
18		101.5	97.2	20.5	10.8
		92.0			
19		101.2	96.8	19.1	12.5
		88.2			
20 ^a		98.9	94.4	19.8	12.8
		80.6			
27		93.2	63.3	37.6	33.3
		58.3			
28		94.9	66.2	39.5	34.9
		64.1			
29	130.7	100.5	92.4	20.1	10.2

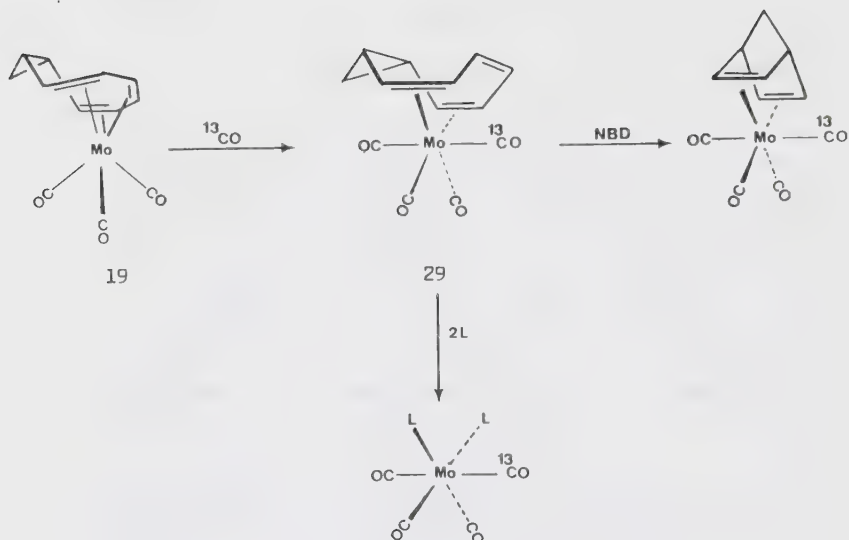
^a in CDCl_3

Bereits Kreiter und Winstein [42] hatten darauf hingewiesen, dass $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Mo(CO)}_3$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$ bereitwillig Kohlenmonoxid absorbieren unter Bildung der ziemlich instabilen Verbindungen $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo(CO)}_4$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo(CO)}_4$, in denen der Ligand ähnlich wie 1,5-Cyclooctadien wannenförmig über zwei gegenüberliegende Doppelbindungen koordiniert ist. Die hier beschriebenen Molybdänkomplexe zeigen diese Eigenschaft in noch wesentlich erhöhtem Masse.

Mit Ausnahme von 21 lassen sich alle Molybdänkomplexe durch kurzes Einleiten von CO in Hexan-Lösungen der Ausgangsverbindungen in die entsprechenden Tetracarbonyl überführen, die recht stabil sind. Sterische Gründe sind vermutlich dafür verantwortlich, dass 21 nicht in der Lage ist, einen zusätzlichen Liganden CO aufzunehmen, wobei vermutlich die Methylgruppe des syn-Methylbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens die axiale Koordinationsstelle der zusätzlichen Carbonylgruppe bedeckt.

Wie in Zusammenarbeit mit D.J.Darensbourg gezeigt werden konnte [106,108], verläuft die CO-Addition an 19 stereospezifisch. Bei Verwendung von isotoptenmarkiertem ^{13}C wird Komplex 29 gebildet, der anhand der IR-Spektren ausschliesslich in einer axialen Koordinationsstelle den markierten CO-Liganden trägt. Beim Erwärmen von 29 wird die Rückbildung von 19 beobachtet, unter ausschliesslicher Verdrängung des ^{13}C -markierten CO-Liganden. Der organische Ligand in 29 lässt sich durch andere Olefine wie z.B. Norbornadien stereospezifisch verdrängen, aber auch durch Lewis-Basen wie Triphenylphosphin. Die markierte CO-Gruppe bleibt dabei in ihrer axialen Position, während die neu eintretenden Liganden die äquatorialen Positionen des Ausgangsolefins besetzen. Ausgehend von 19 lassen sich so eine ganze Reihe spezifisch markierter Carbonylkomplexe in hohen Ausbeuten

herstellen.



Die Chromkomplexe 18 und 24 zeigen sich unter diesen Bedingungen gegen CO-Addition stabil und reagieren auch nicht mit anderen Lewis Basen unter Verdrängung des organischen Liganden.

Wiederum in Zusammenarbeit mit D.J.Darensbourg konnte nachgewiesen werden, dass der Wolframkomplex 20 zwar nicht bei Raumtemperatur, aber bei $70 - 80^{\circ}$ in den entsprechenden Tetracarbonylkomplex 30 überführt werden kann [43].

Sowohl von 20 als auch von 30 wurde daraufhin von R.Shakir und J.L.Atwood [43] eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Diese zeigen überraschend, dass der cyclische Ligand in beiden Komplexen in der gestreckten Konformation vorliegt und nicht, wie von Grimme und anderen Autoren vermutet, in der gefalteten. Die Struktur des Tetracarbonylkomplexes 30 macht auch deutlich, wie eine zusätz-

Eine Methylgruppe am Cyclopropanring in syn-Stellung in einem
Tetracarbonylkomplex mit der axialen CO-Gruppe in Wechselwirkung
treten würde.

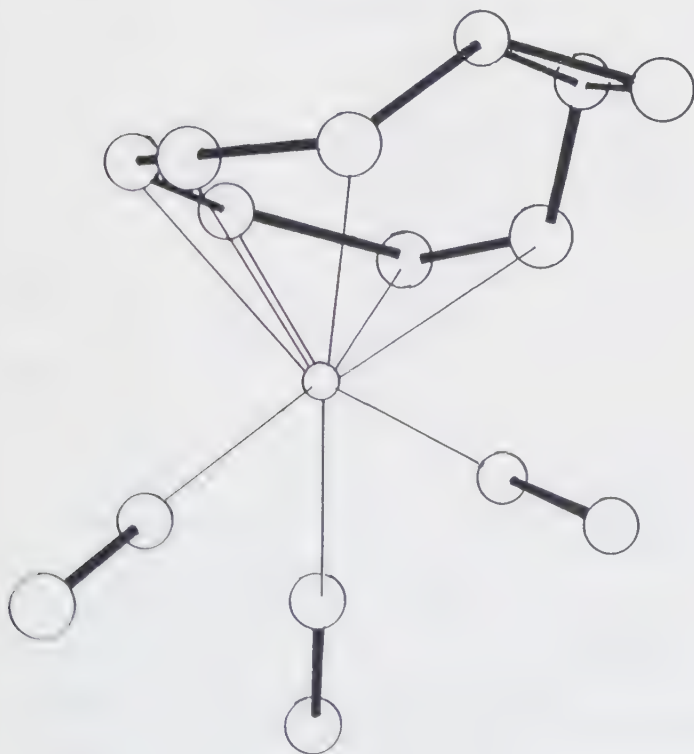


Fig. 9: Molekulare Struktur von $C_9H_{10}W(CO)_3$ (20)

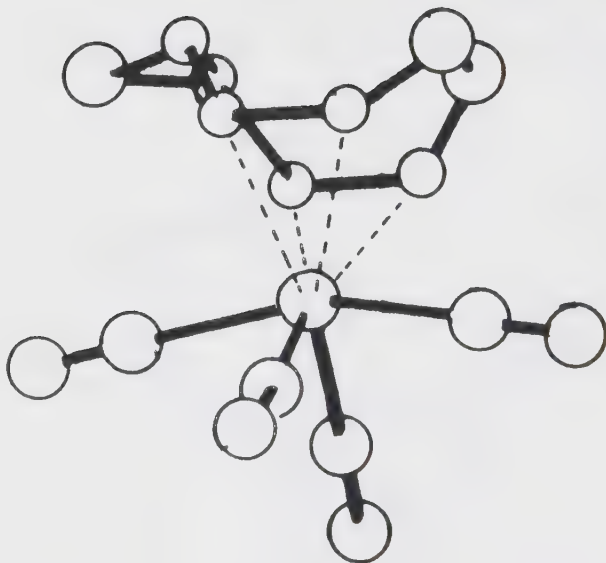


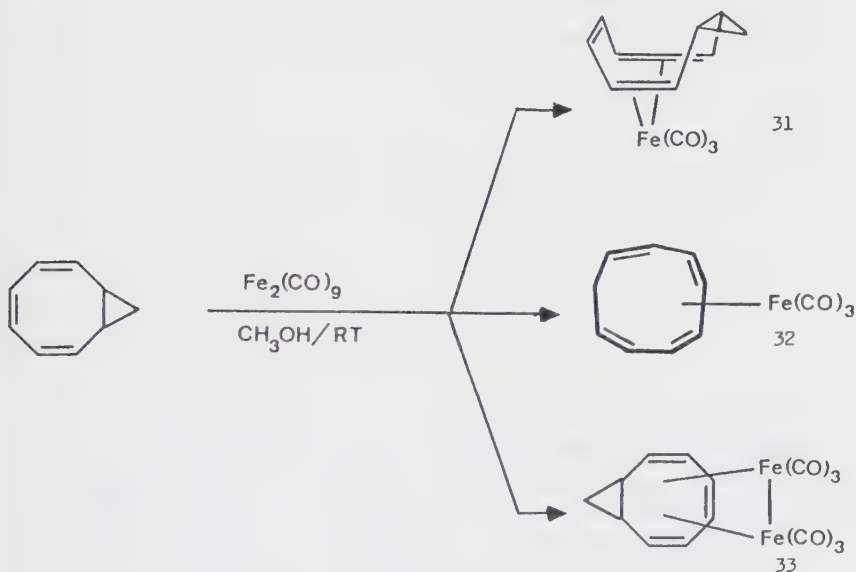
Fig.10: Molekulare Struktur von $C_9H_{10}W(CO)_4$ (30).

Die hier gefundene Konformation des Cyclopropanrings erklärt nicht ohne weiteres die glatt verlaufende Valenzisomerisierung von 18 und 19 und erlaubt es vorläufig nicht, einen Mechanismus für diese Reaktion vorzuschlagen.

d) Olefine C_9H_{10} und Eisen (0), Cobalt (I) [107,113,114]

Auf Grund der an dem Reaktionssystem $Fe_2(CO)_9/CH_3OH/RT$ bei Umsetzung mit den isomeren Cyclooctatrienen gemachten Erfahrungen erschien es uns sinnvoll, auch noch das mit Cycloocta-1,3,5-trien strukturverwandte Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien auf seine Reaktivität unter gleichen Bedingungen neu zu untersuchen. Bisherige Arbeiten anderer Autoren hatten gezeigt [10], dass die Produktverteilung stark von der Wahl des Lösungsmittels und den Reaktionsbedingungen abhängig ist.

Dieser Befund wird auch durch unsere Untersuchungen erhärtet. Bei Umsetzung in Methanol bei Raumtemperatur werden ausschliesslich drei Produkte gebildet, die chromatographisch vollständig getrennt werden können.



Alle Produkte waren bereits früher beschrieben worden, fielen jedoch im allgemeinen in sehr geringer Ausbeute an. Die sonst als Hauptprodukte gebildeten (Dihydroinden) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und (1-4 η -Cyclononatetraen)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ werden nicht gefunden.

Der Mechanismus der Bildung des erstmals von Deganello [44] beschriebenen symmetrischen Cyclononatetraenkomplexes 32 kann nach Arbeiten von Reger [45] auch als aufgeklärt gelten. Der durch Simmons-Smith-Reaktion ausgehend von $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ erhaltene tricyclische Komplex 35 wird offensichtlich auf dem im Reaktionsschema skizzierten Weg gebildet. Das zunächst gebildete (2-5 η -Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien)-

$\text{Fe}(\text{CO})_3$ (34) (bei Reger durch Simmons-Smith-Reaktion, bei uns durch direkte Umsetzung des Bicyclus mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) ist offenbar selbst bei Raumtemperatur nicht stabil und lagert sofort unter Ringöffnung in den symmetrischen Cyclononatetraenkomplex 32 um. Dieser ist unter unseren Reaktionsbedingungen isolierbar, reagiert jedoch bei Reger mit weiterem $:\text{CH}_2$ zum tricyclischen Komplex 35.

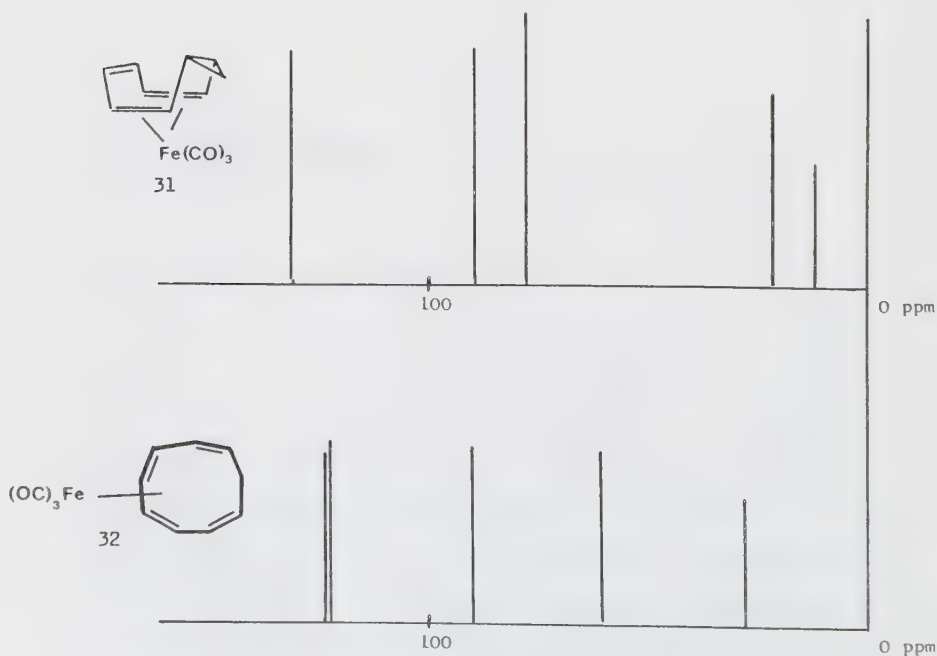
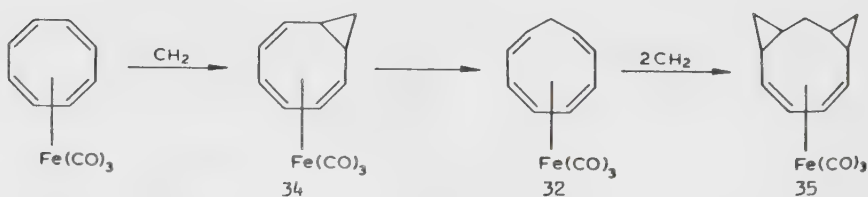


Fig.11: ^{13}C -NMR-Spektren von 31 und 32 (schematisch)

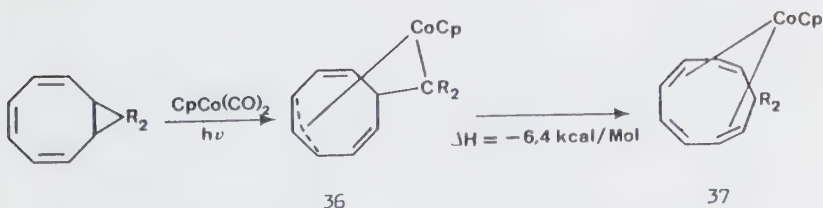
Der zweite neben 32 gebildete monomere Komplex 31, in dem der Ligand 2,3:6,7 η -verknüpft ist, ist im Gegensatz zu seinem Isomeren 34 bei Raumtemperatur stabil und unterliegt zunächst keiner Valenzisomerisierung. Die für einen Eisentricarbonylkomplex ungewöhnliche Struktur belegt jedoch die ausgeprägte Tendenz des bicyclischen Ringsystems zur Koordination über zwei nicht benachbarte Doppelbindungen, die auch an den Molybdän- und Wolframkomplexen bereits bemerkt worden war.

Da die zu $\text{Fe}(\text{CO})_3$ isoelektronische Cobalt(I)-Cyclopentadienyl-Einheit ebenfalls eine Bevorzugung für Koordination an zwei nicht benachbarte Doppelbindungen von Achtringliganden zeigt, wurde auch versucht, die entsprechenden Cobaltkomplexe von Bicyclo[6.1.0]nonatrien darzustellen und auf mögliche Valenzisomerisierungen zu untersuchen.

Bestrahlt man eine Lösung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in Gegenwart eines Ueberschusses von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien über längere Zeit, lassen sich zwei kristalline Produkte der analytischen Zusammensetzung

$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_9\text{H}_{10}$ isolieren. Keiner dieser isomeren Komplexe enthält jedoch anhand der ^{13}C -NMR-Spektren das Ausgangsolefin als Ligand.

Die Struktur des dunkelroten Hauptproduktes 36 konnte durch eine Kombination von ^{13}C - und ^1H -NMR-Methoden aufgeklärt werden.



$\text{R} = \text{H}$

$\text{R} = \text{D}$

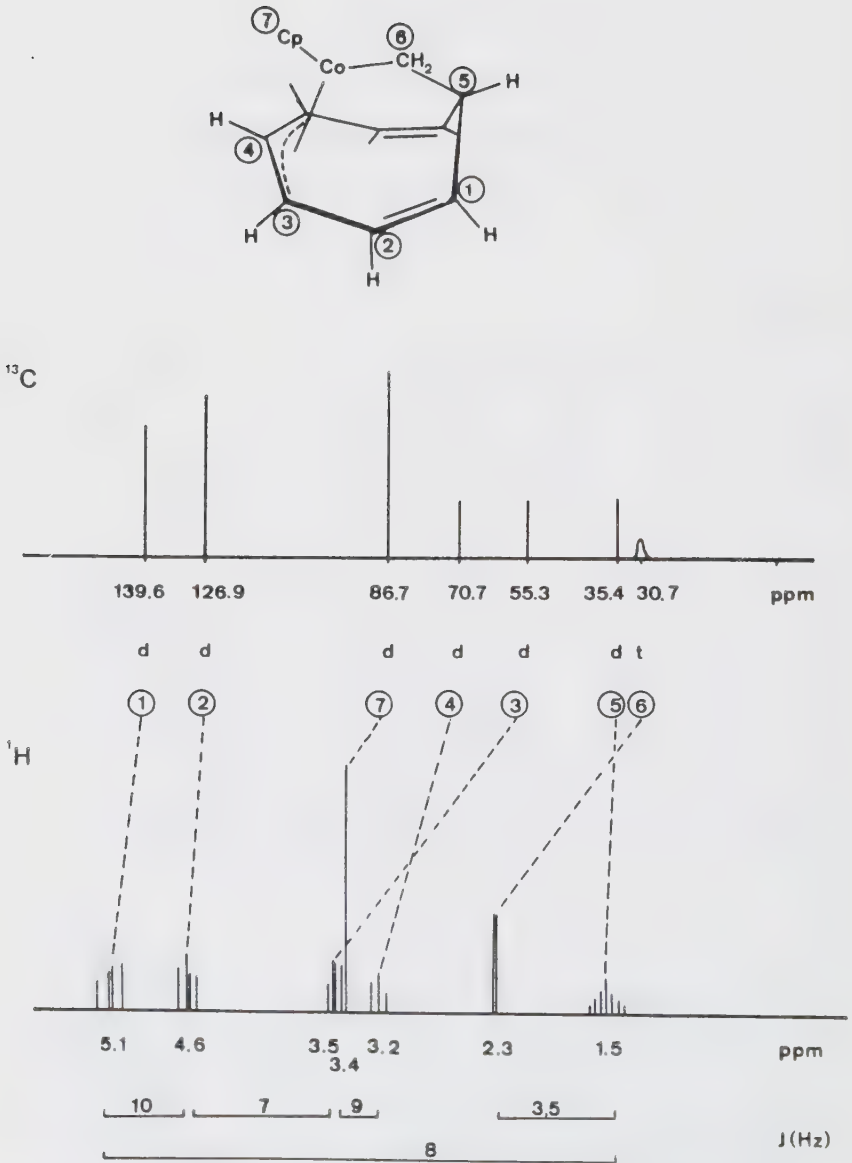


Fig. 12: ¹³C- und ¹H-NMR Spektren von 36 mit Zuordnung (schematisch)

Die gegenseitige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale gelang durch verschiedene 'off-resonance'-Experimente, während die Zuordnung innerhalb des Protonenspektrums auf homonuklearen Entkopplungsexperimenten beruht. Die Struktur von 36 zusammen mit den Kernresonanzspektren ist in Fig. 12 gezeigt.

Bei der Bestrahlung von CpCo(CO)_2 in Gegenwart des Liganden erfolgt offenbar als Primärreaktion eine Einschlebung des Cobalts in den Cyclopropanring verbunden mit Doppelbindungsverschiebungen innerhalb des Rings. 36 hat eine symmetrische π -Allyl- σ -Alkyl-Struktur ähnlich den auch bei Eisen und Osmium beobachteten Polyolefinkomplexen [10].

Die koordinierte π -Allylgruppe und der σ -gebundene exocyclische Kohlenstoff sind in 36 durch zwei äquivalente nichtkoordinierte Doppelbindungen und einen aliphatischen Kohlenstoff getrennt.

Verbindung 36 ist sowohl gegen Wärme als offenbar auch gegen weitere Bestrahlung empfindlich und lagert in einer glatten Reaktion zu 37 um. Im Festkörper ist 36 etwas stabiler und wandelt sich erst kurz nach dem Schmelzen (70°) um. Dabei verfestigt sich die Schmelze wieder, da 37 einen etwas höheren Schmelzpunkt (95°) hat.

Auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums kann es sich bei 37 nur um (1,2:5,6 η -Cyclononatetraen)(Cyclopentadienyl)Cobalt handeln (Tab. 11). Da auch der freie Ligand Cyclononatetraen anhand von Dreiding-Modellen eine wannenförmige Konformation bevorzugt [37], ist es nicht verwunderlich, dass er auch im Komplex diese Konformation einnimmt (s. Anhang). Bei den bisher isolierten Eisentricarbonylkomplexen war diese Koordinationsart jedoch nicht gefunden worden [10].

Eine weitere Valenzisomerisierung zu 8,9-Dihydroinden, wie sie im freien Liganden schon bei RT wie auch in den Eisenkomplexen bei 90° auftritt, wird durch diese Komplexierungsart offenbar unterdrückt,

denn Komplex 37 ist bis über 100° stabil.

Tab.11: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 31,32,36,37 und 39 in C_6D_6 , rausch-
entkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung					
	Cp	C olefin.unkoord.		C.olefin.koord.		C.aliph.
31	-	131.7		89.3	77.4	21.2 12.2
32	-	122.2	121.3	89.2	60.5	27.4
36	86.7	139.5	126.8	70.7	55.3	35.4 30.7
37	85.7	135.7	134.6	63.4	62.4	26.4
		130.1	125.2	50.6	48.3	
39	85.3			61.7	53.4	34.7 31.5
						24.2

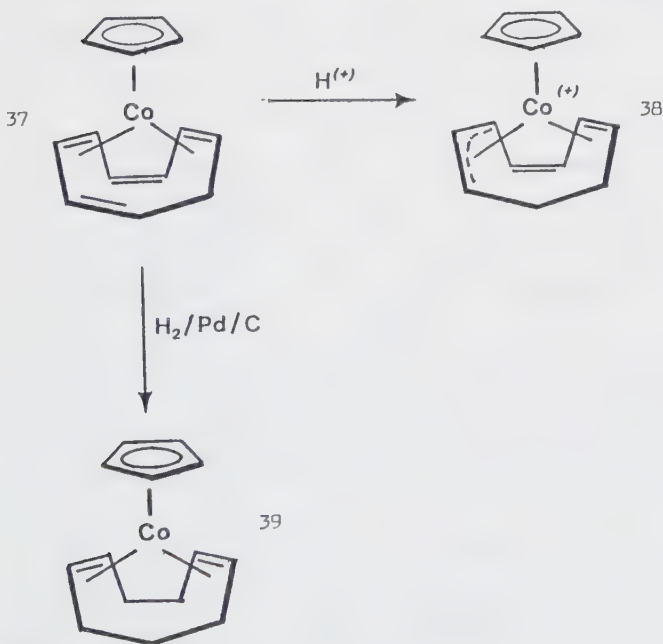
Die Thermodynamik der Umlagerung 36 $\longrightarrow$ 37 kann auch mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) verfolgt werden. Da sich Schmelz- und Rekristallisationspeak mit dem exothermen Reaktionspeak überlappen, wurden die Enthalpien in Lösung bestimmt. In Nitrobenzol als Lösungsmittel ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -6.4 \pm 1.0 \text{ Kcal/Mol.}$

Um festzustellen, ob während der Umlagerung auch Wasserstoffverschiebungen auftreten, wurde ein mit Deuterium markiertes Olefin eingesetzt. Beide Deuteriumatome bleiben jedoch am ursprünglichen Kohlenstoffatom, wie sich mittels ^{13}C - und ^2H -NMR zeigen lässt. Das Deuteriumisotop erscheint ausschliesslich in der σ -gebundenen Methylengruppe von 36 (ein ^2H -Signal) und in der Methylengruppe von 37 (2 ^2H -Signale im aliphatischen Bereich.).

Einen zusätzlichen Beweis für die Struktur von 37 liefert die

Beobachtung, dass Protonierung von 37 mit starken Säuren zum stabilen kationischen Komplex 38 führt, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls eine unsymmetrische Struktur des organischen Liganden mit einer nicht-koordinierten Doppelbindung zeigt. 36 lässt sich dagegen nicht zu einem stabilen Produkt protonieren.

Katalytische Hydrierung von 37 verläuft selektiv unter Hydrierung der beiden nicht-koordinierten Doppelbindungen und führt zu (1,2:5,6 η -Cyclonona-1,5-dien)(Cyclopentadienyl)Cobalt (39).



Durch Umsetzung von substituierten Bicyclo[6.1.0]nonatrienen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ konnten bisher keine stabilen Produkte analog zu 36 oder 37 isoliert werden [116].

e) C_8H_8O und Chrom, Molybdän, Eisen (0) [112]

Die bisherigen Untersuchungen hatten gezeigt, dass Metallkomplexe des Bicyclo[6.1.0]nonatriens häufig einer Valenzisomerisierung unterliegen. Im Falle der Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe werden dabei Verbindungen des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triens gebildet.

Modelle zeigen, dass in diesem Ligand (strukturell ähnlich dem Norbornadien) die drei Doppelbindungen besonders günstig für eine Koordination in oktaedrischen Komplexen angeordnet sind (s. Anhang). Er kann als Derivat des Cycloocta-1,3,6-triens (siehe II.2.b und c) angesehen werden, das in 5.8-Stellung verbrückt ist. Diese Methylenbrücke zwingt das Molekül in eine starre Konformation mit planarem Dienteil, wie sie zum Beispiel für Koordination an $Fe(CO)_3$ erforderlich ist.

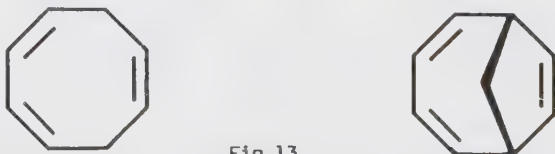


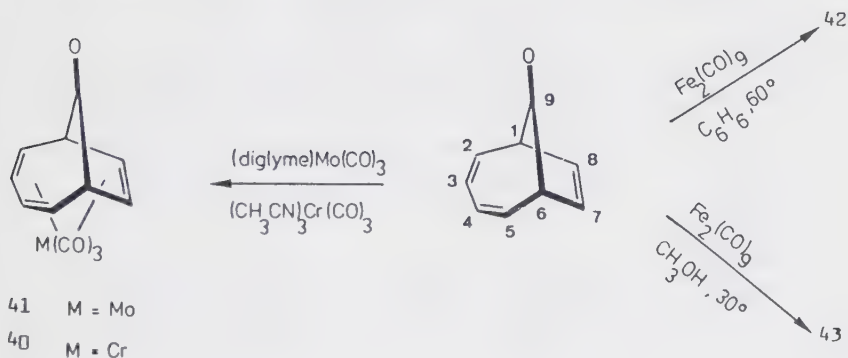
Fig.13

Leider ist diese Verbindung auf organischen Wege nur über eine Mehrstufensynthese mit geringer Ausbeute erhältlich [46]. Seine Komplexchemie ist deshalb mit Ausnahme der schon erwähnten Cr, Mo- und W-Verbindungen noch nicht untersucht.

Ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs ist das bicyclische Keton Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on, das leicht aus Cyclooctatetraen in einer eleganten Einstufensynthese zugänglich ist [47] und deshalb für die nachfolgenden Experimente zunächst verwendet wurde.

Bei Komplexbildung über alle drei Doppelbindungen ist auf Grund der starren Struktur nur eine endo-Koordination möglich. Dies bestätigt

sich bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $(\text{Diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$, bei der die entsprechenden Tricarbonylkomplexe 40 und 41 in nur mässigen Ausbeuten als rote kristalline Nadeln isoliert werden können.



Bei Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dagegen, wo nur der Dien-Teil komplexiert wird, sollte möglicherweise ein Gemisch zweier Isomeren, eines exo- und eines endo-Produktes anfallen. Anhand von Dreiding-Modellen ist der Dien-Teil des Moleküls von beiden Seiten zugänglich, wobei die Ketogruppe auf der einen Seite keine Behinderung für die Komplexbildung einer Eisentricarbonylgruppe darstellen sollte. Erst durch Substitution mit anderen Gruppen am Brückenkohlenstoff C(9) sollte je nach Grösse und Art des Substituenten die Möglichkeit der exo-Komplexbildung eingeschränkt werden.

Wir erhofften uns von diesem System ausserdem zusätzliche Informationen zur Unterscheidung metallorganischer exo-endo-Isomeren mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie, vor allem aus dem Vergleich mit den bisher untersuchten Beispielen [48].

Bei Umsetzung in Benzol bei 60° erhält man in guten Ausbeuten einen hellgelben Festkörper der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{OFe}(\text{CO})_3$. Ueberraschenderweise zeigen die spektroskopischen Daten (Tab.12,13) dass aus-

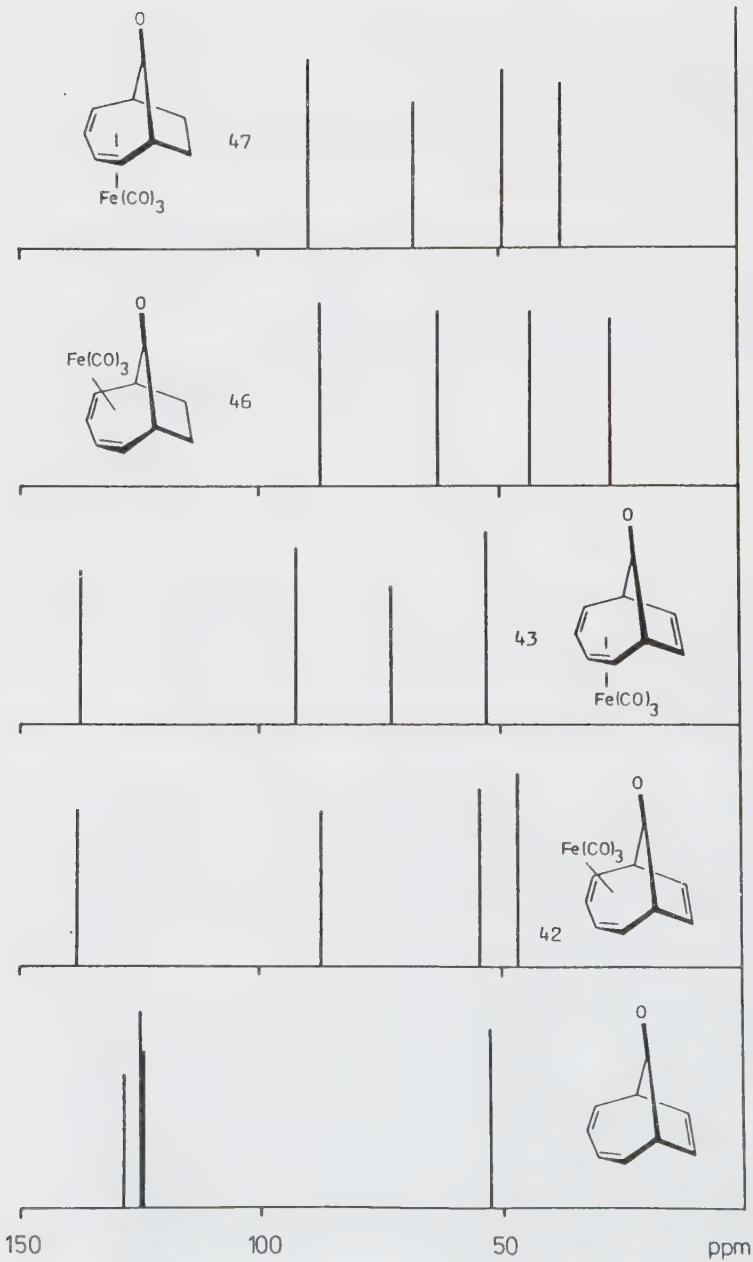


Fig 14.: ^{13}C -NMR-Spektren von 42, 43, 46, 47 und $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$

schliesslich ein Isomeres 42 gebildet wird.

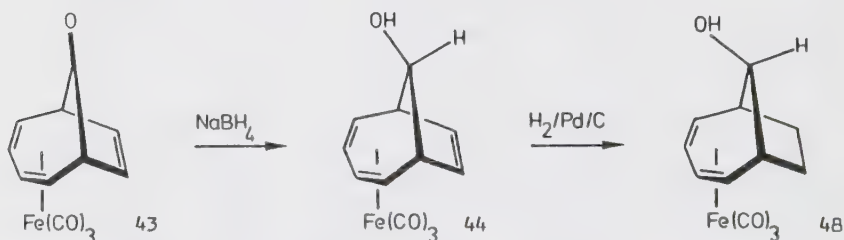
Bei Variation der Reaktionsbedingungen, d.h. Verwendung von n-Oktan als Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen von 125⁰, oder bei Umsetzung in Methanol bei 60⁰ fällt eine Mischung von zwei Isomeren an. Dieses Gemisch lässt sich nicht vollständig auftrennen, da beide Komplexe sehr ähnliche Eigenschaften zeigen. Bei Umsetzung in Methanol bei 30⁰ gelingt es jedoch, nun das zweite Isomere 43 in hoher Reinheit zu erhalten, wodurch aufwendigere Trennmethoden überflüssig werden.

Beide Verbindungen zeigen unterschiedliche Absorptionen im IR-Spektrum, beide typisch für Eisentricarbonylverbindungen. Die Resonanzlinie der Ketogruppe erscheint in beiden Komplexen nahezu am gleichen Ort wie die des freien Olefins, sodass eine Unterscheidung zwischen exo- und endo-Isomerem auf diesem Weg nicht möglich ist. Das ¹³C-NMR-Spektrum dagegen weist deutliche Unterschiede der chemischen Verschiebungen für 42 und 43 aus, ohne dass jedoch die Daten allein eine Zuordnung einer exo- oder endo-Struktur erlauben würden. Erst beim Vergleich mit den chemischen Verschiebungen einer Reihe von exo- und endo-(Propellane)Fe(CO)₃ Verbindungen, bei denen die Stereochemie noch zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen gesichert war [48], lässt sich ein allgemeiner Trend ableiten.

Die Signale der exo-Isomeren, vor allem der koordinierten olefinischen Kohlenstoffe, sind im Vergleich zu den endo-Isomeren allgemein zu höherem Feld verschoben. Bei Anwendung dieses Prinzips auf 42 und 43 sollte deshalb 42 das exo-Isomere und 43 das endo-Isomere sein (Fig.14).

Einen zusätzlichen Beweis für diese Zuordnung liefert der Vergleich der Reaktivität von 42 und 43 in Bezug auf die Reduktion der Keto-

gruppe. Während 43 leicht mit NaBH_4 (wie auch der freie Ligand) zum entsprechenden Alkoholkomplex 44 reagiert, zeigt 42 keine vergleichbare Reaktivität, vielmehr kann neben Zersetzungsprodukten hauptsächlich die Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden. Stereomodelle machen deutlich, dass exo-Komplexierung einer Eisentricarbonylgruppe vermutlich nicht mehr mit einer sekundären Alkoholgruppe an C(9) vereinbar ist. Eine zusätzliche Erklärung kann jedoch auch sein, dass der Zugang des Reduktionsmittels durch $\text{Fe}(\text{CO})_3$ als Schutzgruppe behindert wird.



Die Zuordnung von 42 als exo- und 43 als endo-Isomeren ist auch mit dem bei der Synthese beobachteten Lösungsmittelleffekt vereinbar. Dieser hat vermutlich in der durch die brückenbildende Ketogruppe verursachten Polarität des Ausgangsolefins seinen Ursprung. Da der exo-Komplex bevorzugt in Benzol, einem unpolaren Lösungsmittel, gebildet wird, ist es wahrscheinlich, dass als erster Schritt der Komplexbildung eine Wechselwirkung zwischen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und der Ketogruppe auftritt, die nach weiteren Reaktionsschritten die exo-Komplexierung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe induziert.

Ein ähnliches Argument kann auch für die stereospezifische Bildung des endo-Isomeren im polaren Lösungsmittel Methanol herbeigezogen werden. Eine Wechselwirkung zwischen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und der Ketogruppe

ist unter diesen Reaktionsbedingungen wesentlich weniger wahrscheinlich, da das Eisenreagens eher mit dem im grossen Ueberschuss vorhandenen Lösungsmittel reagiert. Die Solvatisierung der Ketogruppe durch Methanol und die mögliche Ausbildung eines Hemiketal-Ketal-Gleichgewichtes muss ebenfalls berücksichtigt werden. Dadurch wird die exo-Seite des Olefins nur schwer zugänglich und begünstigt die ausschliessliche Bildung des endo-Komplexes 43.

Solche Lösungsmittelleffekte bei der Komplexbildung waren bereits von anderen Autoren bemerkt worden [49]. Die hohe durch ein Heteroatom induzierte Selektivität, über die hier berichtet wird, ist jedoch ohne Vorbild.

Tab.12: ν CO-Daten (cm^{-1}) der Komplexe 40 -48 in Hexan

40	1776	1909	1919	1989
41	1776	1913	1924	1995
42	1775	1988	2007	2064
43	1781	1992	1997	2059
44		1984	1992	2053
45		1958	2012	2030
46	1765	1986	2005	2063
47	1765	1992 ^a		2058
48		1984 ^a		2051
^a breite Bande				

Sie ist jedoch nicht allein auf Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on beschränkt. Es ist nämlich nicht möglich, den Alkoholkomplex 44 auf direktem Wege zu synthetisieren. Umsetzung des freien Alkohols [47] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führt unter verschiedensten Reaktionsbedingungen nur zu

einem instabilen roten Komplex $C_9H_{10}OFe(CO)_3$ (45), der nicht mit 44 identisch ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist auf eine unsymmetrische Struktur hin, da für die neun Kohlenstoffatome des Liganden auch neun unterschiedliche Signale beobachtet werden. Dies lässt eine ungewöhnliche exo-Koordination vermuten, bei der möglicherweise auch die Alkoholgruppe in die Komplexbildung mit einbezogen wird. Wahrscheinlich tritt als erster Reaktionsschritt wiederum eine Wechselwirkung zwischen $Fe_2(CO)_9$ und der Hydroxygruppe auf, die nach weiteren Zwischenstufen die exo-Komplexbildung verursacht.

Tab.13: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 42 - 44, 46 - 48 in C_6D_6 , rausch-entkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung					
	C(7,8)	C(3,4)	C(2,5)	C(1,6)	C(9)	CO
42	138.7	87.2	54.5	46.7	196.5	209.5
43	137.7	92.4	72.8	52.6	200.7	210.1
44	142.0	91.9	66.0	46.6	79.9	211.2
46	26.8	87.1	62.4	43.5	204.9	209.9
47	27.0	90.1	67.4	49.1	^a	210.6
48	30.9	89.2	60.6	43.0	78.6	^a
^a nicht beobachtet						

Weitere Beispiele für exo-endo-Isomere lassen sich durch katalytische Hydrierung von 42 und 43 erhalten. Bei Verwendung eines Pd/C-Katalysators sind beide Isomere bei Normaldruck selektiv an der freien Doppelbindung hydrierbar. Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich wiederum ein deutlicher Unterschied der chemischen Verschiebungen, wobei die Signale des exo-Isomeren 46 bei höherem Feld erscheinen als die des

endo-Isomeren 47 (Fig.14).

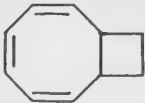
Die gleiche Reaktion lässt sich auch mit Komplex 44 durchführen und führt zum hydrierten Alkohol 48.

II.4. Ringsysteme mit zehn Kohlenstoffatomen

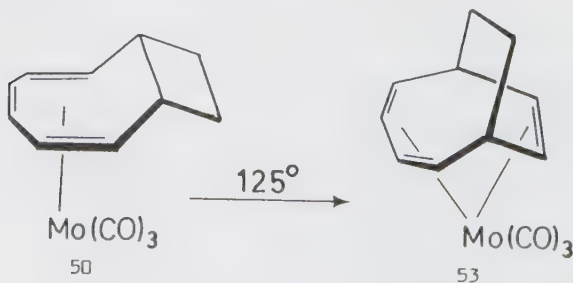
a) $C_{10}H_{12}$ und Chrom, Molybdän, Wolfram (0) [103]

Im Zusammenhang mit der Umlagerung von metallkoordiniertem Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien sollte auch noch das entsprechende Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien auf seine Reaktivität als Komplexligand getestet werden, um den Einfluss der Ringgrösse des annelierten Rings auf diese Art von Umlagerung zu untersuchen. Die Chrom, Molybdän- und Wolframkomplexe lassen sich auf die übliche Weise herstellen und ergeben orange bis hellrote kristalline Festkörper.

Tab. 14: ν_{CO} -Daten der Komplexe Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien $M(CO)_3$

Ligand	Cr	Mo	W
	1913	1916	1911
	(49) 1932	(50) 1938	(51) 1934
	1990	2000	1999

Komplex 50 lagert bereits in Lösung ohne Zufuhr von CO in den hellgelben Tetracarbonylkomplex $C_{10}H_{12}Mo(CO)_4$ (52) und Mo-Metall um. Ähnlich wie die Komplexe 18 - 20 ist auch 50 zu einer metallkatalysierten Valenzisomerisierung fähig. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie 19 lagert er sich bei 125° in guten Ausbeuten in den orangeroten Komplex 53 um [Tab.14, Fig.15.)



Das ^1H -NMR-Spektrum von 53 ist äusserst komplex und weist ein Quintett bei $\delta = 4.65$ und Multipletts bei 3.10, 2.85, 2.25 und 1.5 ppm auf (Intensität 2:2:2:4:2). Der Vergleich mit den NMR-Daten für Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (28) [39] und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [50] belegt, dass es sich bei 53 um den Molybdäntricarbonylkomplex des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-triens handeln muss.

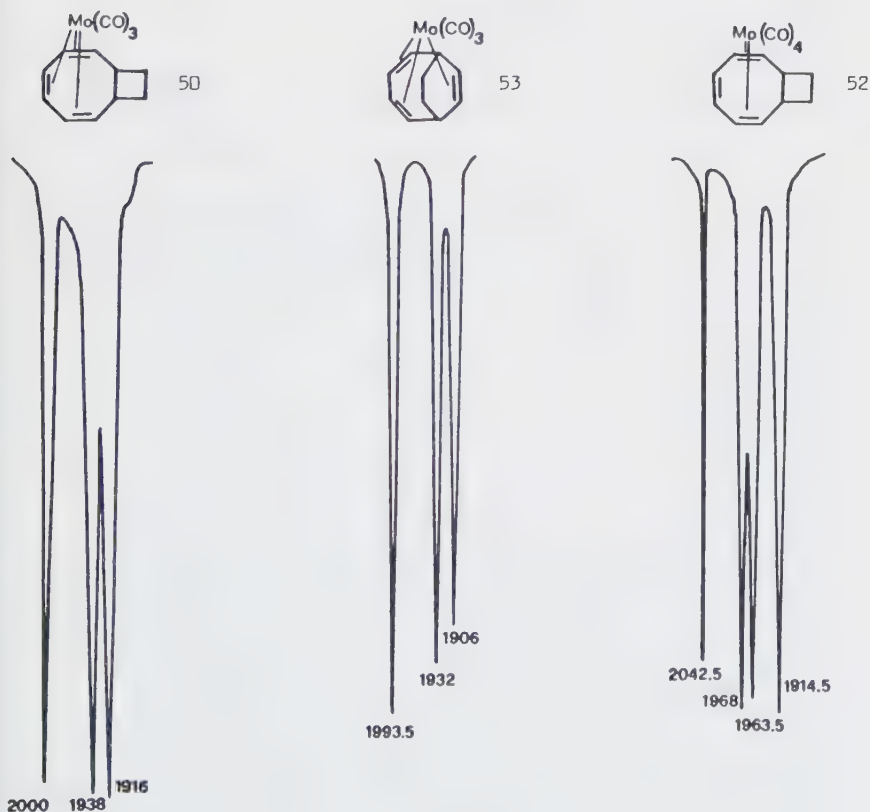


Fig.15: IR-Spektren von 50, 52 und 53 (in Hexan).

Dieses Isomere wird weder bei der Valenzisomerisierung des freien Liganden noch bei der Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, die zu einer Reihe von Produkten mit z.T. umgelagertem Liganden führt [10], beobachtet.

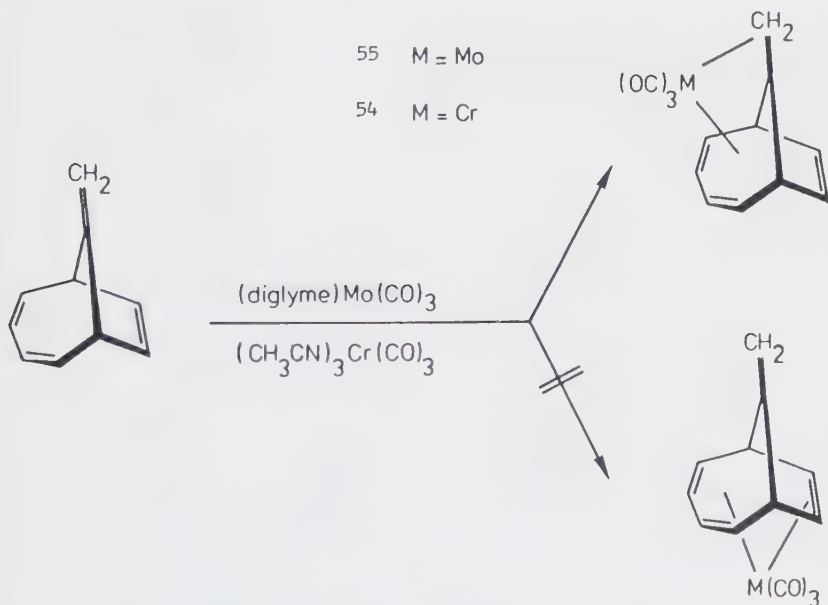
Im Gegensatz zu 50 sind die Chrom- und Wolframkomplexe 49 und 51 unter diesen Reaktionsbedingungen stabil und zeigen keine Umlagerungsreaktionen.

b) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ und Chrom, Molybdän (0) [112]

Im Rahmen der Untersuchungen über exo-endo-Isomerie von Metallkomplexen erschien uns auch der bicyclische Kohlenwasserstoff 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien von Interesse. Er ist durch Wittig-Reaktion aus dem bereits erwähnten Keton Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on zugänglich [51]. Im Gegensatz zu diesem Liganden bietet er jedoch eine zusätzliche Komplexierungsart für Metallzentren mit drei freien Koordinationsstellen an. Abgesehen von der konventionellen Bindungsart analog zu Komplex 27,28,40 und 41 (endo-Koordination an das Bishomobenzol-System der drei cyclischen Doppelbindungen) besteht bei diesem Liganden noch die zusätzliche Möglichkeit einer exo-Komplexierung an das Bishomofulven-System, das aus den beiden konjugierten Doppelbindungen und der semicyclischen isolierten Doppelbindung gebildet wird. Diese zweite Bindungsart war allerdings bisher noch in keinem metallorganischen Komplex beobachtet worden. Molekülmodelle des Liganden zeigen, dass die isolierte cyclische Doppelbindung und die semicyclische Doppelbindung ähnliche Abstände zum konjugierten Dienteil des Moleküls aufweisen, wobei jedoch die eine parallel und die andere senkrecht dazu steht.

Bei Umsetzung mit $(\text{Diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$ oder $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ wird in beiden Fällen eine auffallend rasche Reaktion beobachtet und es lassen

sich zwei rote kristalline Produkte 54 und 55 isolieren. Die Verbindungen sind einheitlich, sodass in beiden Fällen nur ein Isomeres gebildet wird. Beide Komplexe können durch Elementaranalyse, IR- und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig charakterisiert werden.



Ueberraschenderweise handelt es sich in beiden Fällen um die exo-Isomeren.

Tab.15: ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 54 und 55, in C_6D_6 , rauschentkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS

Komplex	Zuordnung					
	C(7,8)	C(3,4)	C(2,5)	C(1,6)	C(9)	C(10)
54	136.5	91.2	59.0	41.8	40.2	68.0
55	136.9	90.7	59.9	43.4	48.5	65.2

Der quartäre Kohlenstoff C(9) zeigt dabei im ^{13}C -NMR ungewöhnliche Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ von 98 ppm für 55 und 106 ppm für 54 im Vergleich zum freien Liganden [52]. Die entsprechenden Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ des endständigen Kohlenstoffs C(10) betragen 40 und 37 ppm und liegen damit im normalen Bereich [90].

Tab.16: ν_{CO} -Daten der Komplexe 54 und 55, in n-Hexan (cm^{-1})

54			55		
1900	1914	1985	1907	1923	1996

Vorläufige Ergebnisse einer von Jameson [53] durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von 54 bestätigen die molekulare Struktur dieses Komplexes und zeigen, dass das zentrale Chromatom nahezu gleiche Abstände zu allen drei koordinierten Doppelbindungen aufweist.

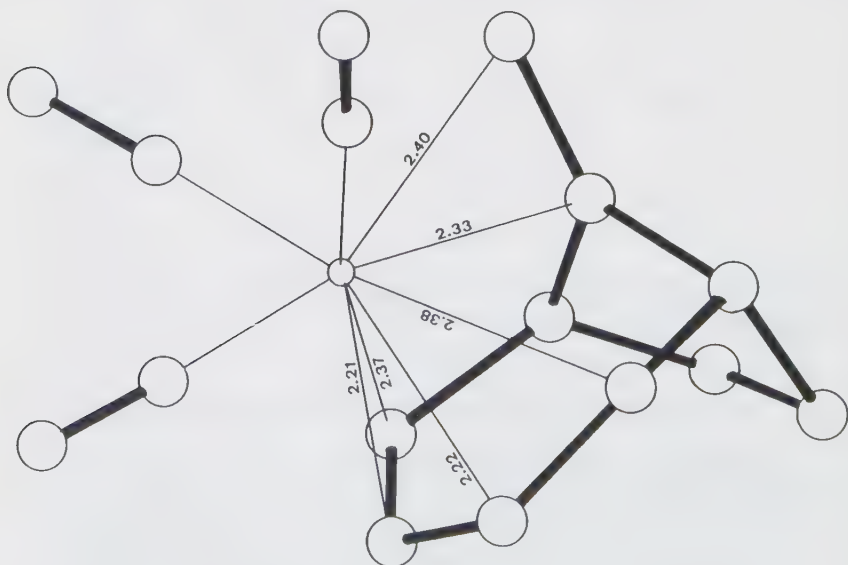


Fig.16: Molekulare Struktur von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ (54)

Im gegenwärtigen Zeitpunkt ist noch nicht klar, ob thermodynamische oder kinetische Faktoren die ausschliessliche und ungewöhnliche exo-Komplexierung in 54 und 55 beeinflussen. Beide Komplexe stellen ein weiteres Beispiel für die Selektivität von Komplexierungsreaktionen dar, die entweder unter dem Einfluss sterischer oder elektronischer Faktoren ablaufen.

III. Elektrophile und nukleophile Additionsreaktionen

1. Das System $C_7H_8M(CO)_3$ und $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ (M = Chrom, Molybdän, Wolfram) [100, 101, 102, 104, 109]

Der Cycloheptatrienligand in dem Komplex $C_7H_8Fe(CO)_3$ wird bereitwillig unter Bildung von $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ protoniert [54]. Als Protonendonatoren können dabei HCl, HBr oder HF_4 dienen. Andere Tri- und Oligoolefinkomplexe wie z.B. $C_8H_8Fe(CO)_3$ [55], $C_8H_8Mo(CO)_3$ und $C_8H_8Mo(CO)_4$ [42], in denen der Ligand ebenfalls über mindestens eine freie, d.h. nicht koordinierte Doppelbindung verfügt, sind ebenfalls Protonierungsreaktionen leicht zugänglich. In den entstehenden Komplexkationen besitzt das Metall ausnahmslos eine 18-Elektronen-Konfiguration. Im Gegensatz zum $C_7H_8Fe(CO)_3$ sind im analogen Cycloheptatrien-Molybdän-tricarbonyl $C_7H_8Mo(CO)_3$ alle drei Doppelbindungen des Triolefins an das Metall gebunden [56]; über die Möglichkeit einer Protonierung dieses Komplexes war bisher nichts bekannt.

Lässt man zu einer Lösung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ in Propionsäureanhydrid eine äquimolare Lösung 50% wässrige HF_4 zutropfen, so entsteht in überraschend glatter Reaktion der Komplex $[C_7H_9Mo(CO)_3]^+$ (56).

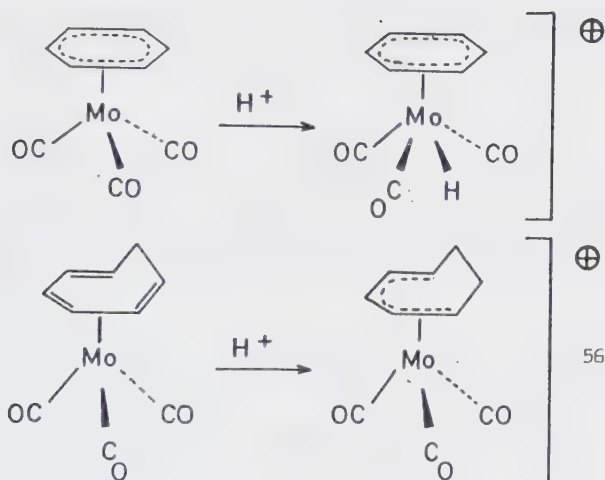
Im Gegensatz zu $C_7H_8Mo(CO)_3$ oder $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ liegt hier eine Verbindung mit nur 16 Elektronen in der äusseren Valenzschale des Molybdäns vor.



Aromaten-metalltricarbonyl dagegen, wie z.B. $C_6H_6Cr(CO)_3$ [57], $C_6Me_6Cr(CO)_3$ [58] oder $C_6H_6Mo(CO)_3$ [59] reagieren mit Säuren unter Protonierung am Metall, also z.B. unter Bildung von $[HMo(CO)_3C_6H_6]^+$.

56 ist unseres Wissens das erste Teilchen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Ringligand})M(CO)_3]^n$ (M = Cr, Mo, W), in dem das Zentralatom eine

16-Elektronenkonfiguration besitzt, d.h. nicht über die Elektronenanzahl eines Edelgases verfügt.



Im IR-Spektrum von 56 beobachtet man im Bereich der CO-Valenzschwingungen erwartungsgemäss 3 Banden bei 2050, 1975 und 1950 cm^{-1} , die gegenüber denjenigen des Komplexes $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ (2076, 2007 und 1959 cm^{-1}) [60] nach etwas kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Verschiebung deutet auf eine bessere Donatorfähigkeit oder aber, was plausibler erscheint, auf eine geringere Akzeptorfähigkeit des Cycloheptadienyl-Liganden in den kationischen Tricarbonylmolybdän-Komplexen hin. Das 1H -NMR von 56 zeigt in CD_3NO_2 neben einem Multiplett für die CH_2 - ($\delta = 2.5\text{ ppm}$) und einem ebensolchen für die Dienylprotonen $H(1,2,4,5)$ ($\delta = 5.7\text{ ppm}$) ein weiteres Signal für das "mittlere" Proton $H(3)$ ($\delta = 7.2\text{ ppm}$), das deutlich als ein Triplet zu erkennen ist. In den entsprechenden Komplexen $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ [61] und $C_7H_9Mn(CO)_3$ [62]

in denen das Metall eine 18-Elektronenkonfiguration besitzt, wird im ersten Komplex lediglich eine Kopplung von H(3) zu H(2,4), nicht jedoch eine solche von H(3) zu H(1,5) beobachtet. Beim Vergleich der NMR-Daten von 56 und $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ fällt weiterhin auf, dass im Fall des Eisenkomplexes die Signale der Protonen H(1-5) bei etwas höheren Feldern erscheinen [61]. Dieser Befund weist auf eine geringere Elektronendichte (möglicherweise auf eine höhere positive Partialladung) im Siebenringliganden von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ hin und dürfte auf die Unterbesetzung der äusseren Valenzschale des Molybdäns zurückzuführen sein.

Uns interessierte es nun zu erfahren, wie die zu $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ homologen Verbindungen des Chroms und Wolframs mit Protonendonatoren reagieren. Bei der Einwirkung von HBF_4 auf Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl (Molverhältnis 1:1) in Propionsäureanhydrid lässt sich zunächst keine Reaktion nachweisen. Erhöht man die HBF_4 -Konzentration, so beobachtet man eine recht heftige Wasserstoffentwicklung und es bildet sich das 18-Elektronenkation $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$:



Das Proton verhält sich also in diesem Fall völlig analog wie das Triphenylmethylkation $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$, das mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ebenfalls bereitwillig unter Hydridabspaltung reagiert [63].

Bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ mit HBF_4 in Propionsäureanhydrid ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Die Dunkelfärbung der Lösung weist darauf hin, dass wahrscheinlich ebenso wie bei der Reaktion zwischen $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und HBF_4 eine Addition des Protons am Siebenring stattfindet. Bei Zugabe von Äther lässt sich jedoch kein Feststoff ausfällen. Nach Abziehen des Solvens resultiert ein orangegelber

Rückstand, der laut NMR-Spektrum neben dem Cycloheptadienylrest noch Lösungsmittelanteile enthält (entweder Aether oder Propionsäureanhydrid), die auch nach längerem Trocknen am Hochvakuum nicht zu entfernen sind. Vermutlich besetzt das Lösungsmittel die durch Protonierung des Ringliganden frei werdende Koordinationsstelle.



Nach Zugabe von Triphenylphosphin zu der Lösung in Propionsäureanhydrid entsteht sofort ein oranger Niederschlag, der nach sorgfältigem Waschen und nach Umkristallisation aus Nitromethan/Aether die Zusammensetzung $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ (57) besitzt.



Auch bei der Reaktion mit anderen Lewis-Basen bilden sich die entsprechenden Kationen $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ in sehr guten Ausbeuten. Die Komplexe 57 - 61 sind in Tab.17 zusammen mit ihren IR-Absorptionen aufgeführt.

Tab.17: Farbe und νCO -Daten (in KBr) der Komplexe 57 - 61

Komplex	Farbe	CO			
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$ (57)	orange	2050	2020	1940	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{AsPh}_3]^+$ (58)	rosa	2035	1965	1940	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{SbPh}_3]^+$ (59)	gelb	2045	1985	1950	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3]^+$ (60)	gelb	2060	2040	1960	1935
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3]^+$ (61)	gelb	2060	1995	1970	1925

Die ^1H -NMR-Daten der Komplexkationen $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ sind in Tab. 18 zusammengefasst; sie bestätigen das jeweilige Vorliegen eines symmetrischen (1-5 η)-gebundenen Cycloheptadienylliganden analog dem in Kap.II.1.b vorgestellten $[\text{CpCoC}_7\text{H}_9]^+$. Fig. 17 zeigt das Spektrum von

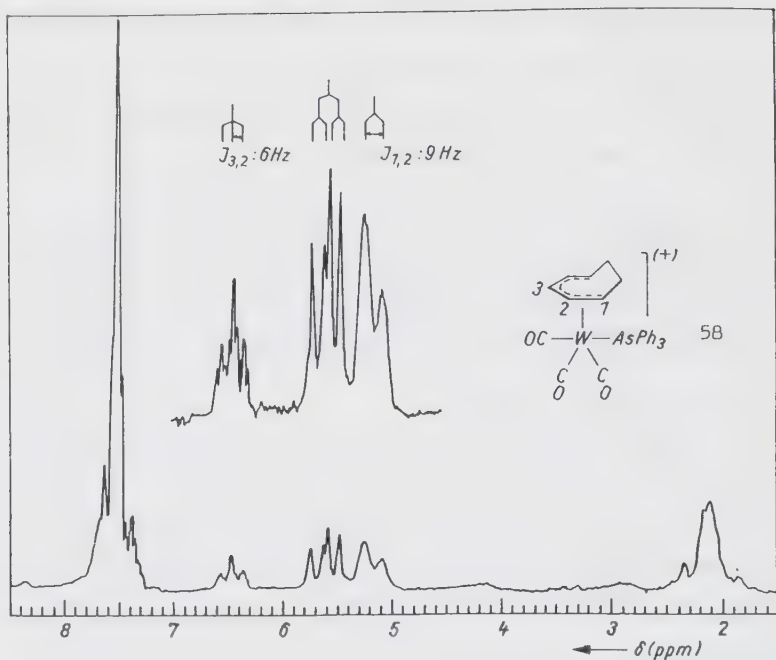
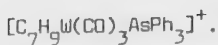


Fig.17: 1H -NMR-Spektrum von $[C_7H_9W(CO)_3AsPh_3]^+$ in CD_3NO_2

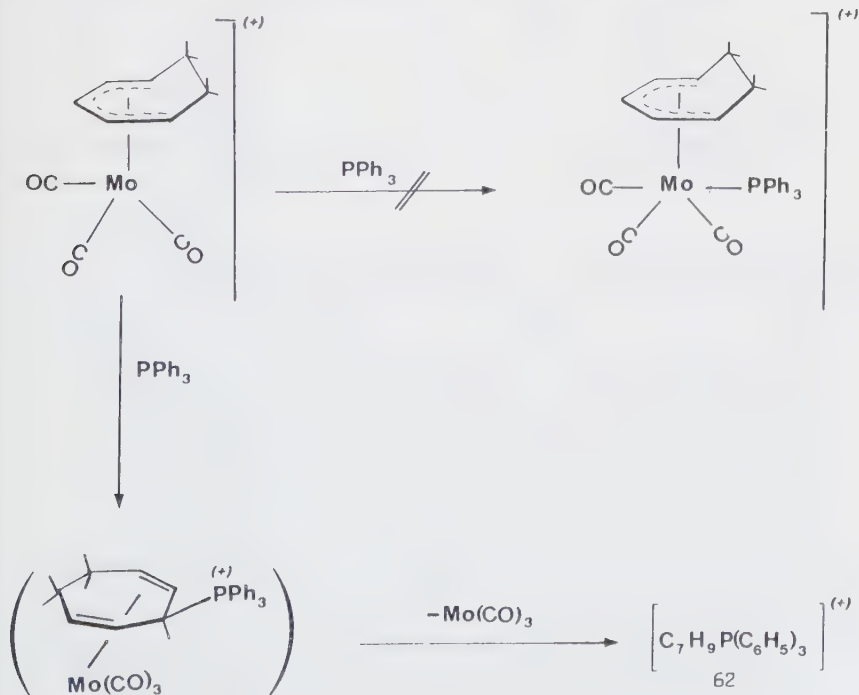
Tab.18: 1H -NMR-Daten der Komplexe $[C_7H_9W(CO)_3L]^+$, in CD_3NO_2 , chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz

Komplex	H ₃	H _{2,4}	H _{1,5}	H ₆₋₉	L
57	6.3(m)	5.65(m)	5.3(m)	2.35(m)	7.6(m)[Ph]
58	6.5(txt)	5.65(dxd)	5.2(m)	2.15(m)	7.55(m)[Ph]
	[J _{2,3} = 6]	[J _{1,2} = 9]	[J _{1,3} = 1.5]		
59	6.95(txt)	5.65(dxd)	5.2(m)	2.15(m)	7.65(m)[Ph]
	[J _{2,3} = 6.5]	[J _{1,2} = 10]	[J _{1,3} = 2]		
60	6.75(m)	5.55(m)	5.15(m)	2.35(m)	3.95(d)[Me]
					[J _{P,H} = 12]
61	7.1(m)	5.2(m)	5.2(m)	2.35(m)	7.45(m)[Ph]

d= Dublett, t= Triplet, M= Multipllett

Das Signal des mittleren Dienylprotons H_3 entspricht wiederum einem Triplett von Triplets, wobei erwartungsgemäss wie im Falle von $[C_7H_9Mo(CO)_3]^+$ und $C_7H_9Mn(CO)_3$ [62] $J_{2,3}$ wesentlich grösser ist als $J_{1,3}$. Die Werte dieser Kopplungskonstanten unterscheiden sich für die angegebenen π -Cycloheptadienylkomplexe des Wolframs, Molybdäns und Mangans nur sehr wenig, was auf eine gleiche, von der Art des Metalls und der Ladung des Teilchens unabhängige Struktur des Siebenrings hinweist.

Wir setzten nun auch den ungesättigten Molybdänkomplex $[C_7H_9Mo(CO)_3]^+$ mit Triphenylphosphin um, in der Erwartung, den zu 57 analogen Komplex $[C_7H_9Mo(CO)_3PPh_3]^+$ darstellen zu können, bei dem das Phosphin ebenfalls die am Metall vorhandene Koordinationslücke auffüllen sollte.



Tatsächlich findet bei Zugabe von PPh_3 zu einer Lösung von 56 in CH_2Cl_2 eine sehr rasche Umsetzung statt, dabei entsteht jedoch nicht der erwartete Phosphinkomplex, sondern das Phosphoniumsalz $[\text{C}_7\text{H}_9\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ (62).

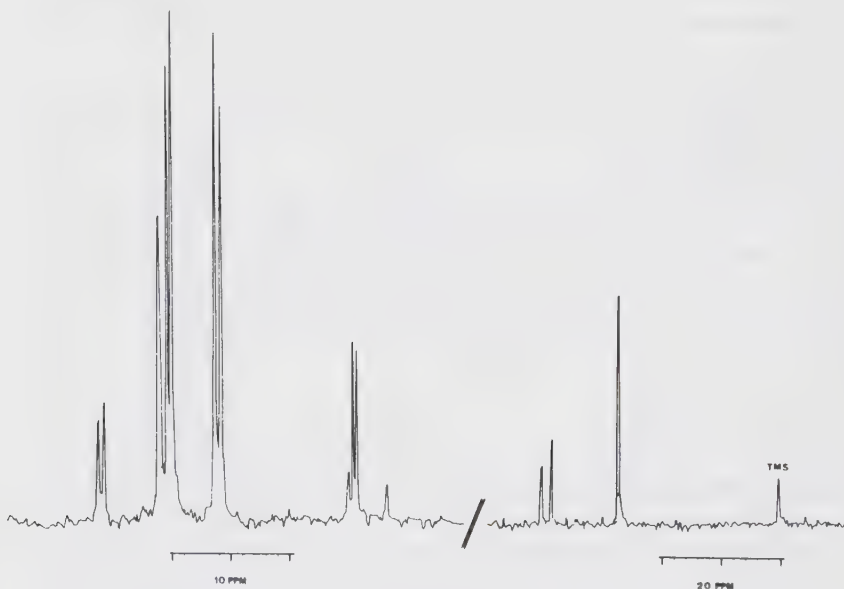


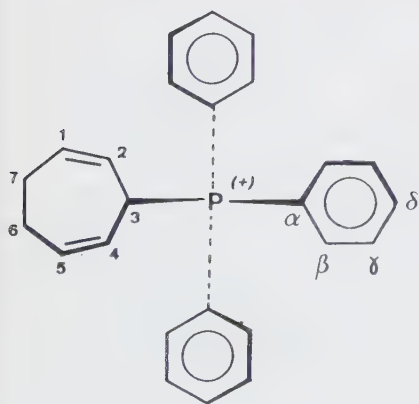
Fig.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von 62 in CD_3NO_2

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 62 (Fig.18) bestätigt die symmetrische Struktur A und widerspricht eindeutig dem Alternativvorschlag B (Fig 19). Wie Tab.19 zeigt, beobachtet man neben den Signalen der Phenyl-C-Atome noch vier weitere Signale, von denen 3 durch P-C-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Bei Vorliegen der Struktur B wären mindestens 6 separate Signale für die Kohlenstoffatome des C_7H_9 Restes zu erwarten. Die Abnahme der Kopplungskonstanten gemäß $J_{\text{P-C}(3)} > J_{\text{P-C}(2,4)} > J_{\text{P-C}(1,5)}$ kann als eine Bestätigung der in Tabelle 19 angegebenen Zuordnung der Signale für die C-Atome

1-5 des Cycloheptadienylrings angesehen werden.

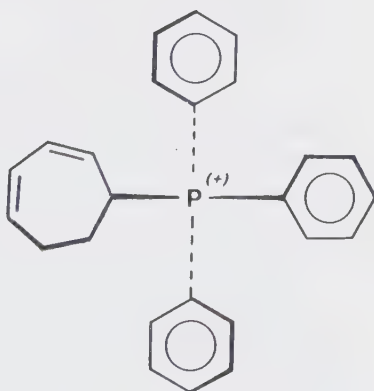
Tab.19.: ^{13}C -NMR-Daten von 62, in CD_3NO_2 , rauschentkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS

Zuordnung	δ	$J_{\text{P-C}}$
C(2,4)	141.2	12
C(6)	136.3	
C(γ)	135.3	10
C(β)	131.2	13
C(1,5)	119.7	7
C(α)	118.6	82
C(3)	39.1	55
C(6,7)	26.9	



(A)

Fig. 19

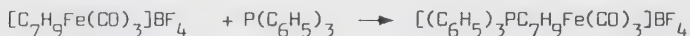


(B)

Dass bei dem Angriff von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf den C_7H_9 -Liganden von 56 ausschliesslich das Phosphoniumsalz A und nicht das Isomere B entsteht, könnte als Hinweis darauf zu werten sein, dass die Elektronendichte

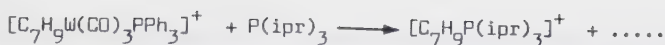
an den Kohlenstoffatomen C(1,2,4,5) etwas grösser als an C(3) ist, d.h. das mittlere C-Atom den stärksten elektrophilen Charakter besitzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 56 ($\delta \text{H}(3)$ grösser als von $\text{H}(1,2,4,5)$) würden mit einer solchen Annahme übereinstimmen.

Lewis et al. [64] haben kürzlich gezeigt, dass auch bei Reaktionen von $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ eine Addition des Phosphins an den Ring stattfindet. Es gelingt hierbei, die Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ zu isolieren. Im letzteren besitzt das Phosphoniumsalz die unter B skizzierte Struktur.



Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von 56 mit Triphenylphosphin ein analoger Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ nicht gefasst werden kann, dürfte auf die wahrscheinlich sehr geringe Stabilität von Verbindungen des Typs Diolefin- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ zurückzuführen sein. Vertreter hiervon sind bis jetzt weder von 1,3- noch von 1,4-Diolefinen bekannt. Diolefin- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe existieren dagegen in grosser Zahl [9]; unter ihnen dominieren sehr stark die Vertreter mit 1,3-Dienen als Liganden. Diese Bevorzugung lässt es verständlich erscheinen, dass im Eisenkomplex das Dienphosphoniumsalz in der asymmetrischen Struktur B und nicht in der symmetrischen Struktur A koordinativ gebunden vorliegt.

Die Wolframkomplexe 57 - 61 reagieren nicht mit weiterem PPh_3 unter Ringaddition und Bildung von Phosphoniumsalzen, jedoch bei Verwendung des stärker basischen Tri-isopropylphosphin $\text{P}(\text{ipr})_3$ lässt sich nach längerer Reaktionszeit das Phosphoniumsalz $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]\text{BF}_4$ in recht guten Ausbeuten isolieren.



Zusammenfassend bleiben zwei Tatsachen festzuhalten:

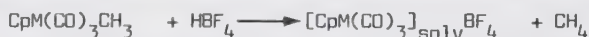
- 1) Obwohl - nach den spektroskopischen Daten zu schliessen - die Bindungsverhältnisse (d.h. auch die Polarität der C_7H_8 -Metall-Bindung) in den 3 homologen Cycloheptatrien-Komplexen des Chrms, Molybdäns und Wolframs sehr ähnlich sind, ist ein markanter Unterschied in der Reaktivität von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ einerseits und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ sowie $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ andererseits gegenüber Protonendonatoren festzustellen. Während im ersten Fall das Proton an einer C-H-Bindung angreift und von dem Cycloheptatrien ein Hydridion abstrahiert, findet im Fall der Molybdän- und Wolfram-Komplexe die Addition von H^+ an einer olefinischen C=C-Bindung und damit die Bildung eines π -Dienylsystems statt. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ zeigen formal ein analoges Verhalten wie Cycloheptatrien-Eisentricarbonyl, in dem allerdings - im Gegensatz zu den Molybdän- und Wolfram-Verbindungen - eine der 3 Doppelbindungen nicht an der Koordination zum Metall beteiligt ist.
- 2) Die π -Cycloheptadienyl-Molybdän- und Wolframtricarbonyl-Kationen reagieren völlig unterschiedlich mit Lewis-Basen wie z.B. Triphenylphosphin. Der Grund könnte darin liegen, dass die beiden Spezies in Lösung verschieden stark solvatisiert sind. Es wäre denkbar, dass die unterschiedliche Solvation die Partialladung des Siebenrings in den Teilchen $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ und $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3]^+$ so stark beeinflusst, dass der Angriff der Lewis-Base einmal auf den Ring, im anderen Fall zunächst aber auf das Metall gerichtet ist. Dass die Verbindungen 57 - 61 ebenfalls unter Ringaddition und Phosphoniumsalzbildung reagieren können, zeigt die Umsetzung mit dem stärker basischen Triisopropylphosphin.

Beck und Schlöter [65] berichteten kürzlich über die Darstellung der

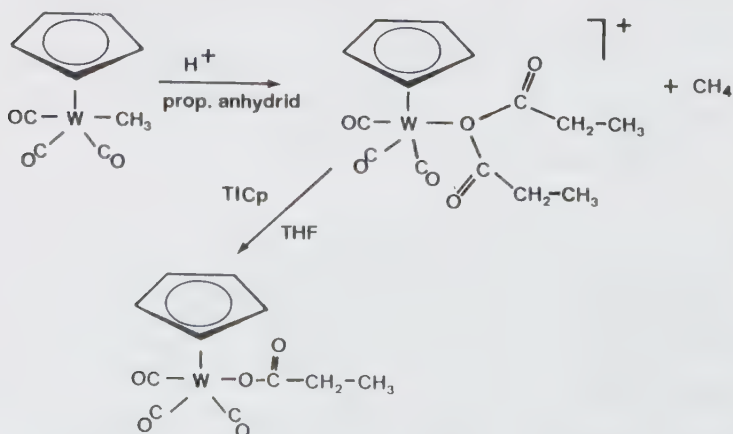
zu 56 homologen ungesättigten Cyclopentadienyl-Kationen $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^+$ und $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^+$. Diese werden in guten Ausbeuten durch Hydridabstraktion aus den Metallhydriden $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ gebildet.



In beiden Komplexen wird jedoch die freie Koordinationsstelle offensichtlich durch Wechselwirkung mit den sonst nicht zur Koordination neigenden Anionen BF_4^- oder PF_6^- besetzt, wie sich aus den IR-Spektren ergibt. Selbst schwach koordinierende Lösungsmittel wie Methylchlorid vermögen in diesen Komplexen als Ligand zu fungieren. Wir fanden unabhängig davon einen weiteren Weg zur Darstellung dieser Verbindungen. Durch Protonierung der Alkylverbindungen $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und Abspaltung von CH_4 werden die gleichen Kationen, allerdings diesmal als mit Propionsäureanhydrid solvatisierte Teilchen isoliert.



Die Komplexe $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) verhalten sich somit ähnlich wie der Wolframkomplex $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3]^+$, der ebenfalls nur als solvatisiertes Teilchen darstellbar war. Diese Verbindungen sind somit keine "echten" 16-Elektronen-Metallkomplexe.



Durch Ausfällen mit Aether können beide Cyclopentadienylikationen isoliert werden. Sie zeigen im $^1\text{H-NMR}$ deutlich die Anwesenheit eines Äquivalents Propionsäureanhydrid. Bei Umsetzung dieser Kationen mit Thalliumcyclopentadienyl können daraus die dunkelroten neutralen Propionsäureesterkomplexe $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ in guten Ausbeuten isoliert werden.

$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ scheint somit der einzige bisher bekannte Komplex der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Ringligand})\text{M}(\text{CO})_3]^+$ zu sein, der als ungesättigter 16-Elektronenkomplex auch ohne Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen stabil ist.

Zu diesem Zeitpunkt schien es uns ratsam, auch die aus den Komplexen $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) leicht zugänglichen Tropyliumkationen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3]^+$ auf ihre Reaktivität gegenüber Nukleophilen, speziell tertiären Phosphorverbindungen PR_3 genauer zu untersuchen.

Generell kann der Angriff eines Nukleophils an ein solches Komplexkation an drei unterschiedlichen Stellen erfolgen:

- 1) am Metall
- 2) am olefinischen Liganden
- 3) am Carbonylliganden

Bei der Addition tertiärer Phosphine an diese Verbindungen waren bisher von anderen Arbeitsgruppen die zwei ersten Reaktionswege beobachtet worden, wobei sich jedoch zum Teil widersprüchliche Ergebnisse an analogen Systemen ergaben.

So führt zum Beispiel die Umsetzung von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ mit einem Ueberschuss an Triphenylphosphin zur Bildung von $\text{fac-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ als einzigem Produkt, während bei Verwendung eines molaren Verhältnisses von 1:1 gute Ausbeuten von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$ erhalten werden [66].

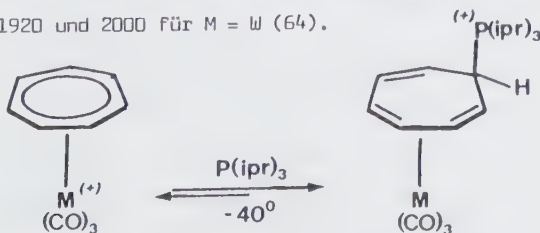
Beide Reaktionen verlaufen vermutlich über das gleiche Zwischenpro-

Lewis-Base nicht vollständig zum komplexgebundenen Phosphoniumsalz verschoben werden kann.

Diese Ergebnisse liessen uns zunächst vermuten, dass bei den Tropylium-komplexen $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) ähnliche Unterschiede in der Reaktivität zu beobachten waren wie in den neutralen Cycloheptatrien-verbindungen $C_7H_8M(CO)_3$. Eine andere, wahrscheinlichere, Möglichkeit war, dass die Ringaddition von Phosphinen im Fall der Molybdän- und Wolframverbindungen ebenfalls im Gleichgewicht mit den anderen Reaktionswegen auftrat, jedoch schon bei Raumtemperatur von den irreversiblen Substitutionen überlagert wurde.

Tatsächlich beobachtet man bei Reaktion zwischen $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ oder $[C_7H_7W(CO)_3]^+$ und Tri-isopropylphosphin bei Raumtemperatur das Auftreten einer raschen Farbänderung, wobei sich die Lösung intensiv violett verfärbt. Diese Färbung verschwindet jedoch innerhalb einer Minute und nach Aufarbeitung des Rückstandes lässt sich als einziges Produkt $M(CO)_3(P(ipr)_3)_3$ isolieren.

Führt man die gleiche Umsetzung jedoch bei -40° durch, unter Einhaltung eines genauen stöchiometrischen Verhältnisses von 1:1, so bleibt die violette Farbe der Lösung erhalten und durch Zugabe von kaltem Aether lassen sich violette Komplexsalze der analytischen Zusammensetzung $[C_7H_7P(C_3H_7)_3M(CO)_3]^+$ in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren. Sie zeigen im IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingungen Absorptionen bei 1880, 1925 und 1980 (in KBr) für $M = Mo$ (63) und 1860, 1920 und 2000 für $M = W$ (64).

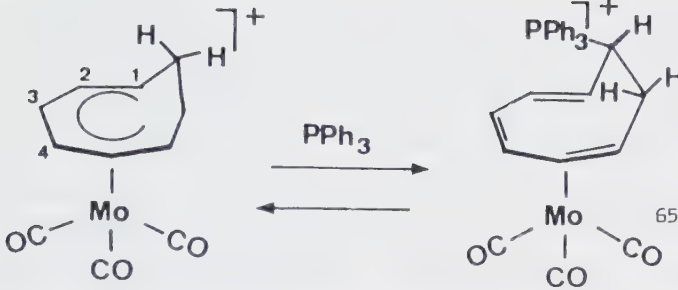


Diese Absorptionen liegen im gleichen Bereich wie die der neutralen Komplexe $C_7H_8M(CO)_3$ und belegen deutlich, dass in diesen Verbindungen die positive Ladung nicht mehr am Zentralatom ist, sondern am vierfach koordinierten Phosphor [60].

Beim Auflösen der Salze 63 und 64 in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ bei Raumtemperatur erweisen sich die Verbindungen auch in Abwesenheit von zusätzlichem Tri-isopropylphosphin als nicht stabil; die violette Farbe der Lösung hellt sich rasch auf und es bildet sich eine Reihe nicht näher identifizierter Komplexsalze, die sowohl CO als auch $P(i\text{pr})_3$ enthalten. Offensichtlich kann der am Ring gebundenen Phosphinligand über das Gleichgewicht wieder teilweise abdissoziieren und durch Addition am Metall und weitere irreversible Reaktionsschritte die Zersetzung der Ausgangsverbindung bewirken. Ein Phosphoniumsalz $[C_7H_7P(i\text{pr})_3]^+$ lässt sich nicht isolieren.

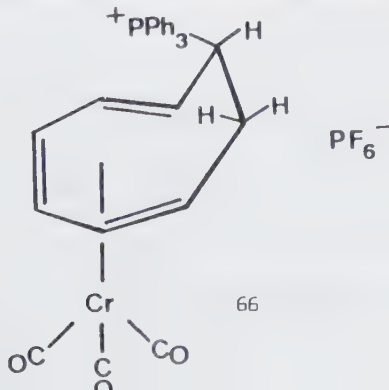
Der Unterschied der drei Tropyliumkomplexe $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ ($M=Cr, Mo, W$) besteht somit nicht in einem grundsätzlich anderen Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Basen, sondern in unterschiedlichen Aktivierungsenergien der auf die sich zunächst einstellenden reversiblen Gleichgewichte folgenden irreversiblen Ligandverdrängungen.

In Ausdehnung dieser Versuche auf andere kationische Polyenyalkomplexe setzten wir nun auch den Homotropyliumkomplex $[C_8H_9Mo(CO)_3]^+$ [42] mit Triphenylphosphin um. Schon bei -40° beobachtet man eine sehr bereitwillige Reaktion und ein gelbes Salz der analytischen Zusammensetzung $[C_8H_9PPh_3Mo(CO)_3]^+$ (65) lässt sich durch Zugabe von kaltem Äther ausfällen. Dieses Produkt zeigt CO-Frequenzen bei 1900, 1940 und 2000 cm^{-1} (in KBr), was zeigt, dass der nukleophile Angriff des Phosphins wiederum am carbocyclischen Ring erfolgt ist unter Bildung eines metallkoordinierten Cyclooctatrien-Triphenylphosphoniumsalzes.



Diese Verbindung ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper ziemlich unbeständig.

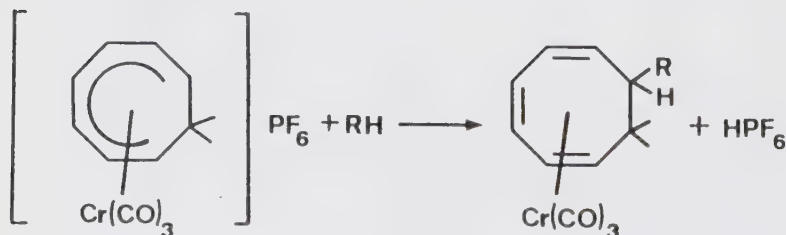
Da die Addition von Alkylphosphinen an $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ ein stabiles Produkt geliefert hatte, setzten wir nun auch $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ mit Triphenylphosphin um, in der Hoffnung, ein stabiles komplexgebundenes Phosphoniumsalz zu erhalten, das sich auch mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie näher charakterisieren liess. Auch hier wird bei -40° eine rasche Farbänderung beobachtet, und durch Zugabe von Aether lässt sich ein stabiles Komplexsalz $[\text{C}_8\text{H}_9\text{PPh}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ (66) ausfällen, dass im IR Absorptionen bei 1930, 1945 und 2002 cm^{-1} (in CH_2Cl_2) zeigt. Da 66 auch bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist, konnten wir sein ^{13}C -NMR-Spektrum aufnehmen, dass mit der Struktur eines (1-6η-Cycloocta-1,3,5-trien-7-Triphenylphosphonium) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Einklang ist.



Tab.20: ^{13}C -NMR Daten von 66 in CD_3NO_2 , rauschenkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS, $J_{\text{P-C}}$ in Klammern (Hz)

Phenyl-C	olefinische C	aliphatische C
136, 134 (10),	107, 101, 98, 97,	44 (31), 24
131 (12), 118 (82),	85 (23), 81 (4.5),	

Da die Arbeiten von Kane-Maguire gezeigt hatten [68], dass kationische Dienylkomplexe des Eisens ebenso wie $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ als elektrophile Reagentien mit aromatischen Verbindungen, aber auch β -Diketonen reagieren, setzten wir $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ mit Indol, Acetylaceton und Dimedon um. In allen Fällen kann man dabei eine sofortige Reaktion unter Säureabspaltung beobachten, wobei die Additionsprodukte 67 - 69 analysenrein isoliert werden können.



67 $\text{RH} = \text{Indol}$

68 $\text{RH} = \text{Acetylaceton}$

69 $\text{RH} = \text{Dimedon}$

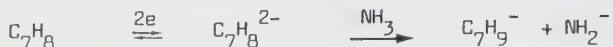
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3]^+$ und $[\text{C}_8\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bereitwillig mit tertiären Phosphinen reagieren. Bei tiefen Temperaturen ist nachweislich die Ringaddition unter Bildung komplexgebundener Polyenphosphoniumsalze kinetisch bevorzugt. Bei Raumtemperatur sind jedoch nur die Chromkomplexe inert und reagieren nicht unter Ring- oder CO-Substitution. Es erscheint durchaus verständlich, dass Ringadditionen

generell die geringste Aktivierungsenergie benötigen und deshalb auch bei tieferen Temperaturen bereitwillig ablaufen können, da sie nur mit einer geringen Änderung der Geometrie und Elektronenverteilung verbunden sind. Bei Addition einer Lewis-Base am Metall muss dagegen ein anderer Ligand zunächst eine Koordinationsstelle freigeben, um einen Elektronenüberschuss am Zentralatom zu verhindern. Bei Erhöhung der Temperatur und der Konzentration der Lewis-Base wird dieser Reaktionsweg jedoch dominierend, da bei genügender Aktivierungsenergie nun weitere irreversible Schritte ablaufen können. Die entstehenden Substitutionsprodukte sind vermutlich auch thermodynamisch bevorzugt. Die Homotropyliumkomplexe $[\text{C}_8\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3]^+$ erweisen sich als stärker elektrophil als die analogen Tropyliumkomplexe $[\text{C}_7\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3]^+$, da nur sie vollständig mit Triphenylphosphin unter Ringaddition reagieren.

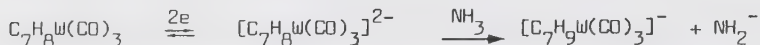
Das System $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ bietet noch einen weiteren Ansatzpunkt für Reaktionen am Ringliganden. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Hoffmann [69] berichtet über theoretische Berechnungen am System $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$, die eine beträchtliche Stabilität dieses bisher nicht in Substanz gefassten komplexgebundenen Cyclohexadienyl-Anions vermuten lassen. Dies wird durch Arbeiten von Semmelhack [70] bestätigt, der die nukleophile Addition von Carbanionen an $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ unter Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RCr}(\text{CO})_3]^-$ als instabile Zwischenstufen in einer Reihe von Publikationen diskutiert hat. Da unsere eigenen bisherigen Ergebnisse vermuten liessen, dass das analoge Cycloheptadienyl-Anion C_7H_9^- stabilere Metallkomplexe bildet, untersuchten wir die Möglichkeiten einer chemischen oder elektrochemischen Darstellung des Komplexanions $[\text{C}_7\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3]^-$.

Hafner und Rellensmann [71] hatten bereits früher gezeigt, dass sich

Cycloheptatrien in flüssigem Ammoniak von Alkalimetallen zum stabilen Cycloheptadienylanion $C_7H_9^-$ reduzieren lässt, wofür die Autoren folgenden Mechanismus vorschlagen:



Wir setzten deshalb $C_7H_8W(CO)_3$ unter gleichen Reaktionsbedingungen mit 2 Äquivalenten Natrium in flüssigem NH_3 um, in der Erwartung, dass eine analoge Reaktion auch an komplexgebundenem Cycloheptatrien möglich war.



Das Verschwinden der dunkelroten Farbe der Ausgangsverbindung zeigt an, dass eine vollständige Umsetzung stattfindet. Nach Zugabe von THF zu dieser Reaktionsmischung und Erwärmung der Lösung bis zum vollständigen Verdampfen des Ammoniaks verbleibt eine gelb-braune Lösung. In Analogie zur Reaktion des isoelektronischen Cyclopentadienylkomplexes $[C_5H_5W(CO)_3]^-$, der mit Methyljodid bereitwillig den Neutralkomplex $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ bildet [72], versetzten wir die THF-Lösung ebenfalls mit CH_3J , um die Existenz und Stabilität des Anions $[C_7H_9W(CO)_3]^-$ auf diese Art nachzuweisen. Tatsächlich lässt sich ein hellgelber hexan-löslicher Feststoff der analytischen Zusammensetzung $C_7H_9W(CO)_3CH_3$ (70) in massigen Ausbeuten isolieren.



70 zeigt im IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingungen erwartungsgemäss 3 Banden bei 1936, 1949 und 2025 cm^{-1} (in n-Hexan), während das 1H -Kernresonanzspektrum neben einem Singulett bei 0.9 ppm (3H) für die Methylgruppe ein Multiplett bei 1.6 (4H) für die CH_2 - und weitere Signale bei 3.8 (2H), 4.3 (2H) und 4.9 (1H, Triplett von Triplets) für

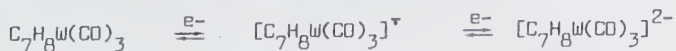
die Dienyl-Protonen aufweist (in C_6D_6).

Da dieser Ausbeute bei dieser Reaktion eher unbefriedigend ist, suchten wir einen anderen Weg zur Darstellung des anionischen Cycloheptadienylkomplexes. Eine interessante Alternative bot die elektrochemische Reaktionsführung an, obwohl solche Methoden bisher für metallorganische Synthesen wenig Beachtung gefunden hatten [73,74]. Erst die Arbeiten von El Murr haben die Ueberlegenheit dieser Methode gegenüber konventionellen Verfahren demonstriert, so etwa bei der quantitativen Reduktion von $C_8H_8Fe(CO)_3$ zu $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ auf elektrochemischem Weg [75]. Das folgende Experiment wurde deshalb in Zusammenarbeit mit dieser Forschungsgruppe durchgeführt [109].

Das Polarogramm von $C_7H_8W(CO)_3$ in THF mit Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat als Leitelektrolyt zeigt zwei unterschiedliche Reduktionsstufen ($E_{1/2} = -1.52$ und -2.55 V SCE) und eine Oxidationsstufe ($E_{1/2} = +0.74$ V SCE). Die Höhe der beiden kathodischen Stufen ist nicht gleich; beim Vergleich mit der Stufenhöhe für $C_8H_8Fe(CO)_3$ [75] bei gleicher Konzentration wird deutlich, dass die Stufe bei 1.52 V mehr als einem Elektron pro Molekül entspricht und die bei -2.55 V weniger, wobei jedoch die Summe beider Reduktionswellen der Aufnahme zweier Elektronen äquivalent ist. Bei Zugabe von Protonendonatoren wie H_2O , Phenol oder Benzoessäure wird die zweite Stufe gegen höheres Potential verschoben und das Polarogramm zeigt nun nur eine 2e-Welle.

Bei Anwendung von cyclischer Voltammetrie an einer Quecksilberelektrode in Abwesenheit von Protonendonatoren sind beide Reduktionsstufen reversibel, wenn die Durchlaufgeschwindigkeit 10 V/sec beträgt.

Wir schlagen deshalb folgenden Mechanismus für die elektrochemische Reduktion unter aprotischen Bedingungen vor:



In Gegenwart einer Protonenquelle kann Protonierung des Radikalanions vor dem zweiten Reduktionsschritt erfolgen. Dies führt dann zur Bildung von $[C_7H_9W(CO)_3]^+$, dass sofort zum entsprechenden Anion weiterreduziert wird.



Die Gegenwart von Protonen, entweder vom Lösungsmittel, vom Elektrolyten oder Spuren von Wasser können die unterschiedliche Höhe der Reduktionswellen unter "aprotischen" Bedingungen erklären, da die obige Reaktion dann zumindest teilweise ablaufen kann. Zur Bestätigung dieses Mechanismus lässt sich die elektrochemische Reduktion bei -1,5 V auch in präparativem Massstab in Gegenwart einer Protonenquelle durchführen. Man erhält dabei eine gelbe Lösung, die nach Zugabe von Methyljodid zur Bildung des Neutralkomplexes $C_7H_9W(CO)_3CH_3$ (70) in 80% Ausbeute führt.

Diese Resultate deuten an, dass der anionische Cycloheptadienyl-Wolframtricarbonylkomplex stabiler ist als die von Semmelhack postulierten Cyclohexadienyl-Chromverbindungen [70], da er in situ in Lösung bei Raumtemperatur darstellbar ist. Es ist gleichzeitig das erste Beispiel einer Reduktion eines metallkoordinierten Olefins in flüssigem Ammoniak vom Typ der 'Birch-Reduktion'.

$[C_7H_9W(CO)_3]^+$ vervollständigt damit die Reihe der isoelektronischen Cycloheptadienyl-Metallcarbonylverbindungen.

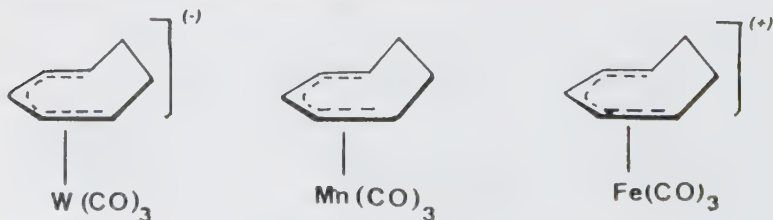
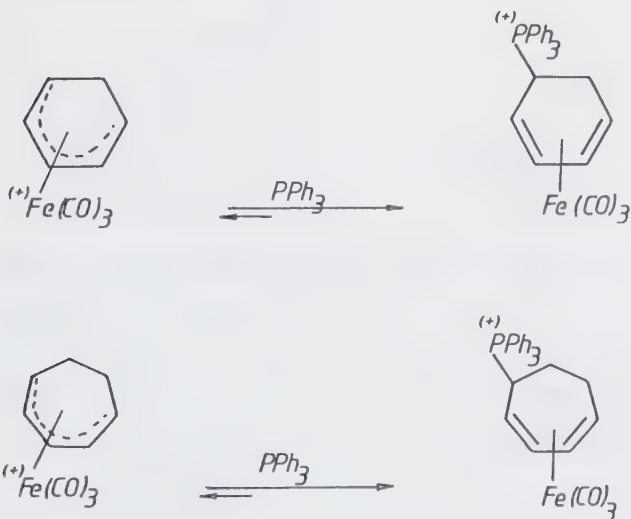


Fig. 21

2. Die Addition tertiärer Phosphine an (Dienyl)Eisencarbonylkomplexe [111]

Dienylcarboniumionen, stabilisiert durch Koordination an eine Eisentricarbonylgruppe, sind milde Alkylierungsmittel oder elektrophile Reagentien, die bereitwillig mit Nukleophilen Reaktionen eingehen [76]. Neuere Beispiele schliessen elektrophile Additionen an Phosphine [64], Phospite [77] sowie elektrophile Substitutionen an aromatischen und heterocyclischen Verbindungen [68,78] ein.

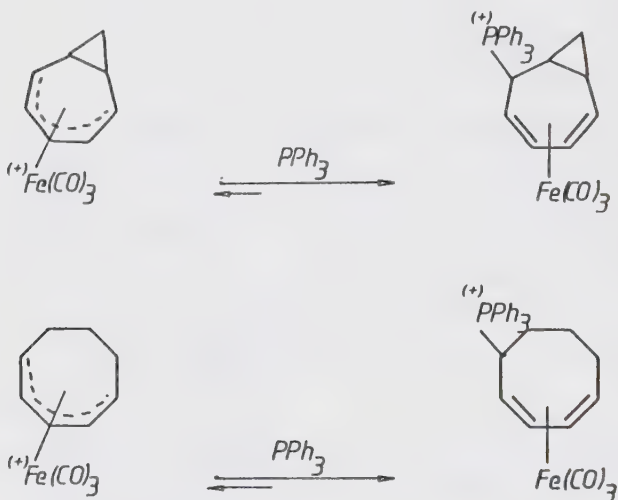
Lewis et al. [64] hatten als erste die Addition von Triphenylphosphin an [Cyclohexadienyl-Fe(CO)₃]⁺ und [Cycloheptadienyl-Fe(CO)₃]⁺ untersucht und die dabei entstehenden metallkomplexierten Dienphosphoniumsalze charakterisiert .



Diese Reaktionen, obwohl prinzipiell reversibel, verlaufen auch bei Verwendung äquimolarer Mengen der Reagentien nahezu quantitativ, d.h. das Gleichgewicht liegt im Gegensatz etwa zur bereits beschriebenen

Umsetzung zwischen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ und Triphenylphosphin sehr stark auf der rechten Seite.

Wir haben diese Reaktion auf weitere Dienyl-Eisentricarbonylsysteme ausgedehnt und konnten auch die folgenden metallkoordinierten Phosphoniumsalze in quantitativer Ausbeute isolieren [117].



Organische Phosphoniumsalze $[\text{RP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ haben als Ausgangsverbindungen der 'Wittig-Reaktion' für die präparative organische Chemie in den letzten 30 Jahren herausragende Bedeutung gewonnen [79,80].

Voraussetzung für diese Reaktion ist, dass der direkt am Phosphor gebundene Kohlenstoff des Restes R mindestens ein Wasserstoffatom trägt, dass dann mit Hilfe starker Basen abgespalten werden kann.

Die bei dieser Reaktion entstehenden neutralen 'Ylide' sind ausserordentlich reaktionsfähige Substanzen, die mit einer Vielzahl organischer Carbonylverbindungen unter C-C-Verknüpfung reagieren.

Die Addition von Triphenylphosphin an kationische (Dienyl)Eisentricarbonylkomplexe liefert immer Phosphoniumsalze, in denen der am Phosphor

gebundene α -Kohlenstoff ein Wasserstoffatom trägt und an eine 1,3-Dien-Einheit gebunden ist. Da wir keinen generellen und eindeutigen Weg sahen, solche Phosphoniumsalze über rein organische Zwischenstufen zu synthetisieren, schien der oben beschriebene Umweg über einen Metallkomplex durchaus präparativ interessant, sofern eine Methode entwickelt werden konnte, die Phosphoniumsalze wieder aus den Komplexen abzuspalten.

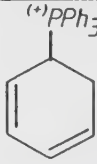
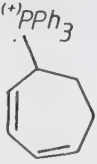
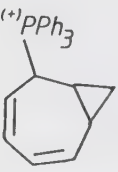
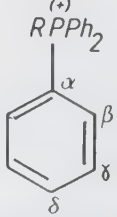
Olefine, die an eine Eisentricarbonylgruppe gebunden sind, lassen sich im allgemeinen durch oxidative Zersetzung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit freisetzen [76]. Den Vorzug haben hier relativ milde Oxidationsmittel wie FeCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ [81] oder $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, die nur die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, nicht aber den olefinischen Liganden angreifen. Diese Reaktionen lassen sich auch bei tiefen Temperaturen in organischen Lösungsmitteln wie Äther oder Methanol durchführen.

Wir haben die verschiedenen, aus der Literatur bekannten, Oxidationsmethoden auf ihre Effizienz auch zur Freisetzung metallkoordinierter Phosphoniumsalze getestet; als bestes Reagens erwies sich dabei das Cer-Ammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, das in den meisten Fällen die Isolierung von 70 - 80% des freien Phosphoniumsalzes als farbloser, kristalliner Substanz erlaubte [82].

Erste vorläufige Ergebnisse der Untersuchung der Reaktivität dieser Phosphoniumsalze 71 - 74 lassen den Schluss zu, dass alle mit Ausnahme von 71 bei Umsetzung mit starken Basen stabile Ylide bilden, die Wittig-Reaktionen eingehen können.

Ueber die Reaktivität neutraler Dienyl-Eisentricarbonylkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Dienyl})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ [X = Halogen] gegenüber tertiären Phosphinen war bisher wenig bekannt. Brown und Chawla [83] hatten bei der Umsetzung von $(\text{Dienyl})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ [Dienyl = C_6H_7 , C_7H_9] mit PPh_3 und P(OPh)_3 lediglich die CO-substituierten Produkte

Tab.21: ^{13}C -NMR-Daten der BF_4^- -Salze 71 - 74, in CD_3NO_2 , rausch-
entkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS,
 $J_{\text{P-C}}$ in Klammern (Hz)

 (71)	Zuordnung			
	olefinische C		aliphatische C	
	132.1 (12.2)	125.8 (8.5)	29.3 (45.4)	23.5 (3.5)
	124.2 (5.0)	116.3 (8.4)		
 (72)	137.9	132.0 (16.1)	37.1 (48.0)	32.0 (15)
	125.2 (2.3)	124.1 (3.4)	29.6	
 (73)	137.3	134.8 (18.0)	42.6	34.8 (52.4)
	124.8	119.9 (2.1)	18.7 (12.1)	7.7
 (74)	135.2 (14.3)	134.1	29.4	26.8 (1.7)
	125.0	122.3 (1.7)	34.5 (51.5)	22.4 (12.5)
 	C_α	C_β	C_γ	C_δ
	118.1 (84.0)	131.5 (12.4)	135.0 (9.1)	136.4 (3.0)

(Dienyl)Fe(CO)(L)₂ isolieren können. Die in den bisher von uns untersuchten Systemen immer auftretende kinetisch bevorzugte Ringaddition des Nukleophils wurde nicht beobachtet und von den Autoren als Beweis angeführt, dass der primäre Angriff einer Lewis-Base auch am Metall erfolgen kann. Unserer Meinung nach sollte jedoch auch in diesen Systemen die Ringaddition tertiärer Phosphine prinzipiell kinetisch bevorzugt sein, war vermutlich aber

a) wegen der zu geringen Nukleophilie der verwendeten Basen

b) der zu hohen Reaktionstemperatur

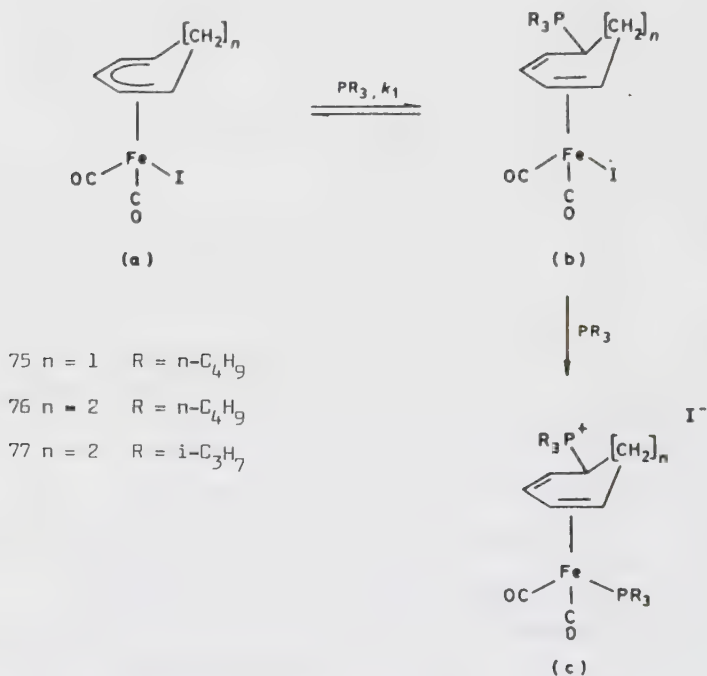
von anderen thermodynamisch günstigeren Substitutionsreaktionen überlagert. Wir untersuchten deshalb auch dieses System mit Hilfe genauer kinetischer Messungen (in Zusammenarbeit mit Dr. L.A.P. Kane-Maguire) um zu beweisen, dass das im vorigen Kapitel aufgestellte allgemeine Reaktionsschema über die verschiedenen kinetisch oder thermodynamisch kontrollierten Möglichkeiten eines nukleophilen Angriffs an einen metallorganischen Komplex auch hier Gültigkeit hatte [111].

Tatsächlich nimmt die Reaktion bei Verwendung der stärker nukleophilen Basen Tri-isopropylphosphin (P(*ipr*)₃) und Tri-*n*-butylphosphin (P(*nbu*)₃) bei Raumtemperatur einen gänzlich anderen Verlauf. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach ca 30 min resultieren gelbbraune kristalline Salze der analytischen Zusammensetzung

[Fe(R₃PC₆H₇)(CO)₂(PR₃)₂]⁺ (75 R = *n*-C₄H₉, ν_{CO} = 1975,1915 cm⁻¹, Nujol) und [Fe(R₃C₇H₉)(CO)₂(PR₃)₂]⁺ (76 R = *n*-C₄H₉, ν_{CO} = 1960,1915 cm⁻¹, CH₂Cl₂, 77 R = *i*-C₃H₇, ν_{CO} = 1975, 1917 cm⁻¹, CH₂Cl₂). CO-substituierte Produkte lassen sich unter diesen Bedingungen nicht nachweisen.

Die Endprodukte dieser Umsetzungen belegen deutlich, dass zwei Phosphinmoleküle mit den Ausgangsverbindungen (Dienyl)Fe(CO)₂ reagiert haben. Sowohl die IR-Daten, als auch die konsequente Anwendung der

18-Elektronenregel lassen für die Produkte 75 - 77 nur eine mögliche allgemeine Struktur zu, nämlich die, in der ein Phosphin am carbocyclischen Liqand, der andere unter Substitution des Jodidliganden am Metall gebunden ist.



Im Falle des Cyclohexadienylkomplexes zeigen qualitative IR-Studien in verschiedenen Lösungsmitteln, dass die Reaktion in zwei voneinander unabhängigen Schritten abläuft. Bei Zugabe von $\text{P}(\text{nbu})_3$ zu einer Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$ in Aceton erscheinen ziemlich rasch zwei neue Carbo-nylbanden bei 1965 und 1895 cm^{-1} , die dann nur sehr langsam durch die IR-Banden des Endproduktes 75 bei 1975 und 1915 cm^{-1} ersetzt werden. Bei Versuchen, das zunächst gebildete Zwischenprodukt (b) in Substanz

zu fassen, liessen sich lediglich schlechte Ausbeuten des Endproduktes (c) isolieren. Wir vermuten, dass dieses Zwischenprodukt (b) durch primäre Addition von $P(nbu)_3$ am Ring entsteht. Eine alternative Formulierung dieses Zwischenproduktes als $[Fe(1-3\eta-C_6H_7)(CO)_2P(nbu)_3J]$, das durch primäre Addition der Lewis-Base am Metall entstehen könnte, müssen wir auf Grund der Lage der IR-Banden ausschliessen, da der zu dieser Verbindung analoge Komplex $[Fe(1-3\eta-C_3H_5)(CO)_2PPh_3J]$ nach Berichten anderer Autoren [84] Carbonylbanden bei 2018 und 1970 cm^{-1} zeigt, also bei wesentlich höheren Wellenzahlen als das Zwischenprodukt (b).

Bei Reaktion des Cycloheptadienylkomplexes $(C_7H_9)Fe(CO)_2J$ mit $P(nbu)_3$ und $P(ipr)_3$ ist die Trennung der zwei Reaktionsschritte weniger deutlich. Erst durch Verwendung unpolarer Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen kann der zweite Schritt der Reaktion selektiv zurückgedrängt werden. So zeigen sich bei Umsetzung von $C_7H_9Fe(CO)_2J$ und $P(nbu)_3$ im IR Banden bei 1950 und 1895 cm^{-1} in n-Hexan und für die gleiche Reaktion mit $P(ipr)_3$ bei 1962 und 1885 cm^{-1} für das Zwischenprodukt (b). Auch hier lassen sich nur die Endprodukte 76 und 77 (c) in Substanz fassen.

Kinetische Daten des ersten Schritts der Reaktion zwischen $C_6H_7Fe(CO)_2J$ und $P(nbu)_3$ sind in Tab. 21 und 22 zusammengefasst [111].

In beiden Fällen ist die lineare Beziehung zwischen K_{obs} und der Konzentration des Phosphins $[P(nbu)_3]$ mit einem einfachen Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung in Einklang.

$$v_1 = k_1 [\text{Komplex}] \cdot [P(nbu)_3] \quad (1)$$

Mechanistisch lässt sich dies am besten mit einem direkten Angriff von $P(nbu)_3$ an dem Dienylliganden vereinbaren.

Der niedrige Wert für $\Delta H_1^\ddagger$ von 32.2 KJ/Mol und der stark negative

Entropieterm $\Delta S_1^\ddagger$ (-130 J/K Mol), berechnet für den Cyclohexadienylkomplex, sind ebenfalls mit einer direkten Addition in Übereinstimmung.

Tab.21: Kinetische Daten des ersten Schritts der Reaktion zwischen $C_6H_7Fe(CO)_2J$ und $P(nbu)_3$ in Aceton; [Komplex] = 3.0×10^{-3} Mol/L

Temperatur (°C)	$10[P(nbu)_3]/\text{Mol/L}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
20.0	0.50	0.103
	1.00	0.184
	2.50	0.450
	5.00	0.801
	10.0	1.51
10.0	2.50	0.288
15.0	2.50	0.367
25.0	2.50	0.586
30.0	2.50	0.764

Tab.22: Kinetische Daten des ersten Schritts der Reaktion zwischen $C_7H_9Fe(CO)_2J$ und $P(nbu)_3$ in Aceton; [Komplex] = 3.0×10^{-3} Mol/L
Temperatur 20.0°C

$10[P(nbu)_3]/\text{Mol/L}$	$10^4 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$10^2 k_1/\text{L Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.231	4.99	2.16
0.298	5.95	2.00
0.364	7.11	1.95
0.398	7.73	1.94
0.406	7.39	1.82
0.444	9.20	2.07
0.534	9.46	1.77

Als weiterer Beweis für diesen Mechanismus mag gelten, dass Schritt 1 für $C_7H_9Fe(CO)_2J$ (20°C) ca 80 mal langsamer abläuft als für den analogen C_6H_7 -Komplex (Tab.25). Anhand von Molekülmodellen lässt sich tatsächlich ableiten, dass der exo-Angriff eines tertiären Phosphinliganden an C(1) beim Cyclohexadienylliganden weniger stark gehindert ist als am C_7H_9 -Ring (Fig.22). Bei einem als Alternativvorschlag denkbaren direkten

Angriff des Phosphins am Metall als erstem Schritt der Reaktion sollte dieser Effekt jedoch keine grosse Rolle spielen.

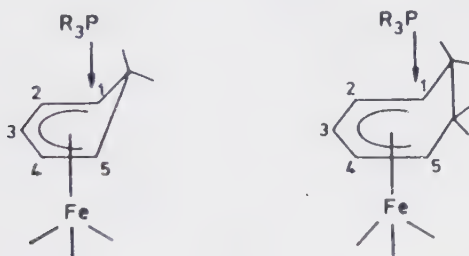


Fig. 22

Die mittlere Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_1 für die Addition von $P(nbu)_3$ an $C_6H_7Fe(CO)_2J$ ist dabei ca 10^5 mal kleiner als die für die analoge Reaktion zwischen $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ und dem gleichen Phosphin [85]. Ohne Zweifel ist das Fehlen einer positiven Ladung an $C_6H_7Fe(CO)_2J$ dafür verantwortlich.

Die kinetischen Daten des zweiten Schritts der Reaktion, d.h. Substitution des Jodidliganden durch $P(nbu)_3$ in $[(nbu)_3PC_6H_7Fe(CO)_2J]$ und $[(nbu)_3PC_7H_9Fe(CO)_2J]$ sind in Tab.23 und 24 zusammengefasst.

Tab.23: Kinetische Daten des zweiten Schritts der Reaktion zwischen $C_6H_7Fe(CO)_2J$ und $P(nbu)_3$ in Aceton bei $40.0^\circ C$; [Komplex] = 3.01×10^{-3} Mol/L; Ionenstärke = 0.20 Mol/L

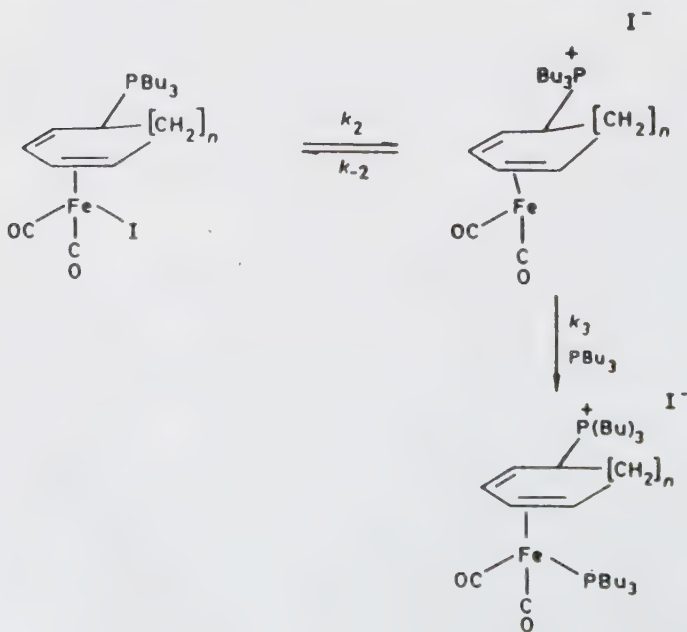
$[P(nbu)_3]/\text{Mol/L}$	$[Bu_4NJ]/\text{Mol/L}$	$10^5 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.051	0.020	3.55
0.101	0	22.1
0.101	0.010	9.17
0.101	0.020	5.80
0.101	0.050	3.00
0.101	0.100	1.57
0.101	0.200	0.99
0.190	0.020	8.34
0.608	0.020	14.9
1.01	0.020	16.5

Tab.24: Kinetische Daten des zweiten Schritts der Reaktion zwischen

$C_7H_9Fe(CO)_2I$ und $P(nbu)_3$ in Aceton bei $40.0^\circ C$; $[Komplex] = 3.01 \times 10^{-3} \text{ Mol/L}$; $I = 0.20 \text{ Mol/L}$

$10[P(nbu)_3]/\text{Mol/L}$	$[Bu_4NI]/\text{Mol/l}$	$10^4 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.122	0.10	1.12
0.203	0.010	4.93
0.203	0.020	4.07
0.203	0.050	3.02
0.203	0.100	1.80
0.203	0.200	1.13
0.304	0.10	2.09
0.507	0.10	2.76
1.01	0.10	3.88
1.50	0.10	4.45

Im Gegensatz zum ersten Schritt zeigen die k_{obs} -Werte hier eine komplizierte nicht lineare Beziehung zur Konzentration $[P(nbu)_3]$; sie lassen sich ausserdem durch Zusatz von Jodid-Ionen merklich verkleinern.



Diese Ergebnisse sind am besten mit dem auf der letzten Seite gezeigten Reaktionsschema vereinbar, d.h. der vorherigen Dissoziation (k_2) eines Jodidliganden unter Bildung einer reaktiven ungesättigten Zwischenstufe $[(n\text{bu})_3\text{PC}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ und $[(n\text{bu})_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$, die dann entweder mit J^- wieder zur Ausgangsverbindung zurückreagiert (k_{-2}) oder unter Addition eines weiteren $\text{P}(n\text{bu})_3$ zum Endprodukt führt. Unter der Annahme einer 'steady-state' Konzentration des Zwischenproduktes ergibt dieser Mechanismus ein allgemeines Geschwindigkeitsgesetz der folgenden Form:

$$v = \frac{k_2 \cdot k_3 [\text{Komplex}] [\text{P}(n\text{bu})_3]}{k_{-2} [\text{J}^-] + k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3]} \quad (2)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 \cdot k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3]}{k_{-2} [\text{J}^-] + k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3]} \quad (3)$$

Wenn $k_{-2} [\text{J}^-] \gg k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3]$ vereinfacht sich die letzte Gleichung zu:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 \cdot k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3]}{k_{-2} [\text{J}^-]} \quad (4)$$

was die nahezu lineare Beziehung zwischen k_{obs} und $[\text{P}(n\text{bu})_3]$ bei kleinem $[\text{P}(n\text{bu})_3]$ und konstantem $[\text{J}^-]$ (Tab.23,24) erklärt.

Separate kinetische Messungen bei konstantem $[\text{P}(n\text{bu})_3]$ bestätigen die inverse Abhängigkeit des k_{obs} von $[\text{J}^-]$, die man aus Gleichung (4) bei hohem $[\text{J}^-]$ erwarten würde (siehe Fig.24a).

Ist dagegen $k_3 [\text{P}(n\text{bu})_3] \gg k_{-2} [\text{J}^-]$ dann vereinfacht sich Gleichung (3) zu:

$$k_{\text{obs}} = k_2 \quad (5)$$

Dies erklärt, warum die graphischen Darstellungen von k_{obs} gegen $[\text{P}(n\text{bu})_3]$ für beide Komplexe bei höheren Phosphinkonzentrationen ($[\text{P}(n\text{bu})_3] > 0.10 \text{ Mol/l}$ für C_6H_7 und 0.03 Mol/l für C_7H_9) keinen linearen Verlauf nehmen und auf einen Grenzwert zustreben (Fig.23a).

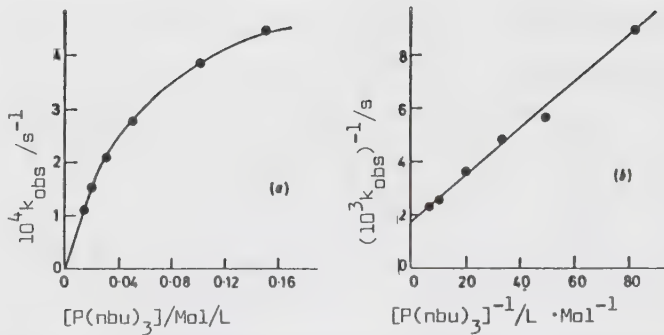


Fig.23: Reaktion von $[(\text{nbu})_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}]$ mit P(nbu)_3 in Aceton bei 40.0°C ; $[\text{J}^-] = 0.10 \text{ Mol/L}$; $I = 0.20 \text{ Mol/L}$. (a) Abhängigkeit des k_{obs} von $[\text{P(nbu)}_3]$; (b) Abhängigkeit des $1/k_{\text{obs}}$ von $[\text{P(nbu)}_3]$

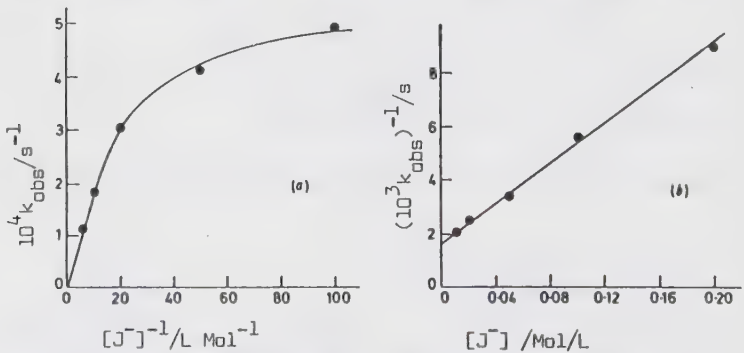


Fig.24: Reaktion von $[(\text{nbu})_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}]$ mit P(nbu)_3 in Aceton bei 40.0°C ; $[\text{P(nbu)}_3] = 0.020 \text{ Mol/L}$; $I = 0.20 \text{ Mol/L}$. (a) Abhängigkeit des k_{obs} von $[\text{J}^-]^{-1}$; (b) Abhängigkeit des $1/k_{\text{obs}}$ von $[\text{J}^-]$

Aus dem gleichen Grund ergibt die graphische Darstellung der Beziehung zwischen k_{obs} und $1/[\text{J}^-]$ ebenfalls einen kurvenförmigen Verlauf bei niedrigen $[\text{J}^-]$ -Werten, wobei sich k_{obs} , wie in Gleichung (5) vorhergesagt, k_2 annähert (siehe Fig.24(a)).

Ein weiterer quantitativer Beweis für das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz (3) ist die sehr gute Linearität, wenn man $1/k_{\text{obs}}$ gegen

$1/[P(nbu)_3]$ bei konstantem $[J^-]$ aufträgt (Fig.23(b)), ebenso beim Auftragen von $1/k_{obs}$ gegen $1/[J^-]$ und konstantem $[P(nbu)_3]$ (Fig.24(b)). Dieses Verhalten ist aus Gleichung (6) zu erwarten, die man durch Inversion von Gleichung (3) erhält:

$$1/k_{obs} = 1/k_2 + \frac{k_{-2}[J^-]}{k_2 k_3 [P(nbu)_3]} \quad (6)$$

Die Werte für k_2 und k_{-2}/k_3 für beide Reaktionen sind in Tab.25 zusammengefasst.

Tab.25: Aktivierungs- und Geschwindigkeitsparameter für Stufe 1 und 2 der Reaktion zwischen $P(nbu)_3$ und Dienyl $Fe(CO)_2J$

Parameter	Dienyl	
	C_6H_7	C_7H_9
$k_1 (20^\circ C) / Mol\ L\ s^{-1}$	1.76	0.020
$\Delta H_1^\ddagger / KJ / Mol$	32.2 ± 1.3	
$\Delta S_1^\ddagger / J / K\ Mol$	-130 ± 3	
$10^4 k_2 (40^\circ C) / s^{-1}$	1.97 ± 0.07	5.71 ± 0.46^a
	(2.08 ± 0.14)	$(5.92 \pm 0.35)^b$
k_{-2}/k_3	11.8 ± 0.7	0.49 ± 0.05^a
	(12.3 ± 1.0)	$(0.43 \pm 0.03)^b$
$\Delta H_2^\ddagger / KJ / Mol$	91.1 ± 4.1	
$\Delta S_2^\ddagger / J / K\ Mol$	-32 ± 8	
^a Abgeleitet aus Darstellung $1/k_{obs}$ gegen $1/[P(nbu)_3]$. ^b Abgeleitet aus Darstellung $1/k_{obs}$ gegen $[J^-]$		

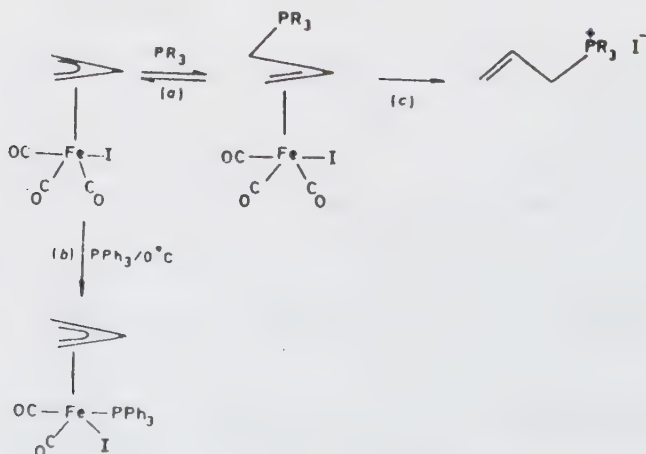
Diese kinetischen Daten belegen klar, dass, wie ursprünglich vermutet, die nukleophile Addition von Trialkylphosphin am Dienylligand kinetisch dem Angriff am Metall bevorzugt ist.

Dies ist keineswegs überraschend, da für diese einfache Additionsreaktion die kleinste Änderung der Geometrie und Elektronenverteilung im

Komplex nötig ist. Sie reiht sich somit in die Reihe der anderen bisher beschriebenen Additionsreaktionen ein, bei denen der Angriff des nukleophilen Phosphins am π -gebundenen carbocyclischen Liganden kinetisch bevorzugt war.

Ein zu den vorher beschriebenen Ausgangsverbindungen $C_6H_7Fe(CO)_2J$ und $C_7H_9Fe(CO)_2J$ analoger Komplex ist $C_3H_5Fe(CO)_3J$ mit einem π -gebundenen Allylliganden. Untersuchungen von Heck [84] liessen vermuten, dass bei dieser Verbindung ausnahmsweise der Angriff eines Phosphins am Metall und nicht am Allylligand bevorzugt erfolgt. Bei Umsetzung von $C_3H_5Fe(CO)_3J$ und Triphenylphosphin bei 0° beobachtet man nämlich eine fast quantitative Bildung des CO-substituierten Produktes

$C_3H_5Fe(CO)_2PPh_3J$. Eigene Untersuchungen der gleichen Reaktion bei Raumtemperatur führten dagegen zur Isolierung des freien Phosphoniumsalzes $[C_3H_5PPh_3]J$ in 45% Ausbeute. Da CO-Substitution mithin bei tieferen Temperaturen beobachtet wird als die Bildung eines Phosphoniumsalzes, könnten diese Resultate auf eine kinetische Bevorzugung des nukleophilen Angriffs am Metall in diesem System hindeuten.



Wir glauben jedoch, dass auch in diesem Fall der Angriff des Nukleophils zuerst am olefinischen Liganden erfolgt. Dies soll durch den auf der letzten Seite gezeigten Reaktionsmechanismus erläutert werden.

Wiederum bildet sich ein Phosphoniumaddukt in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht (a). Die unterschiedlichen Produkte, die bei 0° und 20° C gebildet werden, erklären sich dann aus den Aktivierungsenthalpien der nachfolgenden irreversiblen Schritte (b) und (c) , und zwar wenn man annimmt, dass $\Delta H_{(c)}^{\ddagger} > \Delta H_{(b)}^{\ddagger}$.

Es kann ausgeschlossen werden, dass sich das Phosphoniumsalz $[C_3H_5PPh_3]J$ ausgehend von $C_3H_5Fe(CO)_2PPh_3J$ gebildet hat, da wir bei einem Kontrollexperiment keine derartige Reaktion auch nach längerer Zeit nachweisen konnten.

Die gleiche Reaktion zwischen $C_3H_5Fe(CO)_3J$ und Tri-isopropylphosphin $P(ipr)_3$ führt innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ zum Phosphoniumsalz $[C_3H_5P(ipr)_3]J$. Eine CO-Substitution lässt sich in diesem System auch bei tieferen Temperaturen nur in geringem Masse beobachten, vermutlich ist jetzt $\Delta H_{(b)}^{\ddagger} > \Delta H_{(c)}^{\ddagger}$.

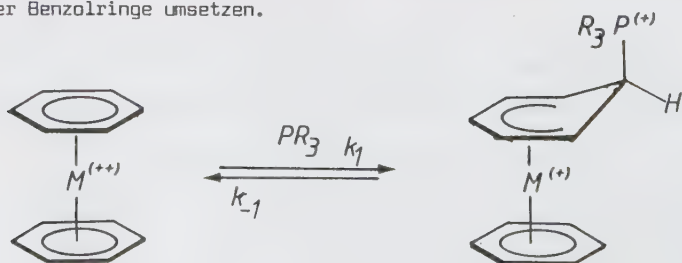
Generell lässt sich aus den bisherigen Ergebnissen der Schluss ziehen, dass der reversible Angriff von Trialkylphosphinen wie $P(nbu)_3$ oder $P(ipr)_3$ an einen kationischen metallorganischen π -Komplex (Ligand = C_3H_5 , C_4H_6 , C_6H_6 , C_6H_7 , C_7H_7 , C_7H_9) generell kinetisch bevorzugt am organischen Liganden erfolgt und nicht am Metall.

Bei Verwendung weniger nukleophiler Lewis-Basen wie PPh_3 oder $AsPh_3$ liegt das Gleichgewicht oft weniger deutlich auf der Seite des Additionsproduktes und diese Reaktion wird dann von anderen thermodynamisch bevorzugten irreversiblen Konkurrenzreaktionen überlagert.

3) Cyclopentadienyl-Cobalt (I) -Komplexe [110,115]

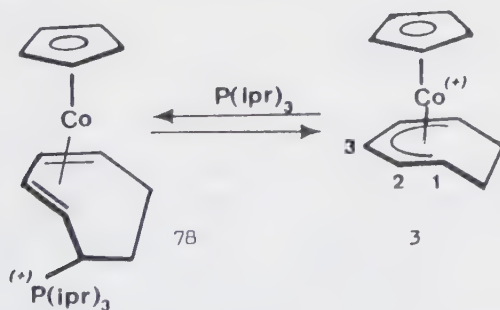
Unsere Untersuchungen zur nukleophilen Addition tertiärer Phosphine an kationische Metallkomplexe hatten sich bisher hauptsächlich auf Polyenylcarbonylverbindungen der Metalle der 6.Nebengruppe (Cr,Mo,W) sowie auf Dienylcarbonylkomplexe des Eisens beschränkt. Eine Reihe von kinetischen Messungen von L.A.P.Kane-Maguire et al. [85-88] an diesen Systemen erlaubten die Aufstellung einer Reaktivitätsskala und den Vergleich des elektrophilen Charakters der einzelnen Komplexkationen.

Ueber die Reaktivität von kationischen Polyenylkomplexen, die keine oder nicht nur CO-Liganden trugen, war allerdings bisher nur sehr wenig bekannt. Offenbar ist die Addition am Ring jedoch weniger begünstigt, wenn das Metall zusätzlich basische oder negativ geladene Liganden trägt. So zeigt der phosphinsubstituierte Komplex $[C_7H_7Mo(CO)_2PPh_3]^+$ keine nachweisbare Reaktion unter Ringaddition mit $P(ipr)_3$. Auch die Cyclopentadienylkationen $[C_5H_5MnC_7H_7]^+$, $[C_5H_5FeC_6H_6]^+$ und $[C_5H_5CoC_5H_5]^+$ haben keine merkliche Tendenz zur Bildung isolierbarer Additionsprodukte, auch nicht bei Verwendung des sehr nukleophilen Trimethylphosphins $P(Me)_3$. Sweigart et al. [89] konnten jedoch kürzlich zeigen, dass die zweifach positiv geladenen Kationen $[(C_6H_6)_2M]^{2+}$ ($M = Fe, Ru, Os$) sich bereitwillig mit $P(nbu)_3$ aber auch mit PPh_3 unter Phosphinaddition an einem der Benzolringe umsetzen.



Für $M = Ru, Os$ und $R = Phenyl$ sind jedoch k_1 und k_{-1} annähernd gleich gross und folglich $K \approx 1$; ein Additionsprodukt ist zwar spektroskopisch nachweisbar, aber nicht in Substanz isolierbar.

Das sehr stabile Kation $[C_5H_5CoC_7H_9]^+$ (3), das wir kürzlich durch Protonierung des Cycloheptatrienkomplexes $C_5H_5CoC_7H_8$ (2) dargestellt hatten, bot sich ebenfalls als Kandidat für nukleophile Additionsreaktionen an. Tatsächlich beobachtet man schon bei Zugabe von Triphenylphosphin zu Lösungen von 3 eine rasche Änderung der Absorptionen im UV-Bereich, bei Zugabe von Äther lässt sich jedoch nur die Ausgangsverbindung zurückgewinnen. Erst bei Verwendung von Tri-isopropylphosphin, das sich ja schon bei früheren Experimenten als geeignetes Nukleophil erwiesen hatte, lässt sich ein stabiles Additionsprodukt 78 in sehr guten Ausbeuten isolieren.

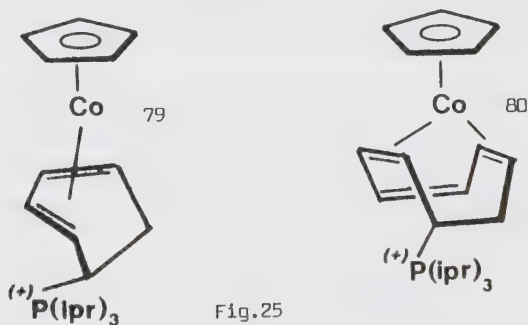


Ueberraschenderweise zeigt das ^{13}C -Spektrum von 78 (Tab.25), dass der Angriff des Nukleophils $P(iPr)_3$ ausschliesslich am Kohlenstoff C(1) des Cycloheptadienylliganden erfolgt war unter Bildung des unsymmetrischen Produktes und nicht, wie das Nukleophil H^- , an C(3) (S.11).

Eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Regioselektivität bei Verwendung verschiedener Lewis-Basen könnte sein, dass die Addition von Phosphinen in jedem Fall eine reversible Reaktion darstellt, die

immer zum thermodynamisch stabileren Isomeren führt, während die Reduktion mit H^- irreversibel und kinetisch kontrolliert ist. Vermutlich spielt die hohe positive Partialladung an C(3) und H(3) dabei eine Rolle, die sich aus den Tieffeldverschiebungen der ^{13}C - und 1H -NMR-Signale ablesen lässt.

Die zu 3 verwandten Cyclopentadienyl-Cobalt (I) -Kationen $[CpCoC_6H_7]^+$ und $[CpCoC_8H_9]^+$ reagieren ebenfalls bereitwillig mit $P(ipr)_3$ unter Ringaddition.



Die ^{13}C -Spektren der Verbindungen 78 - 80 sind in Tab.25 zusammengefasst.

Tab.25: ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe 78 - 80 als PF_6 -Salze, in CD_3NO_2 , protonenrauschentkoppelt, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS, J_{P-C} in Klammern, ohne Isopropylkohlenstoffe

Komplex	Zuordnung			
	Cp	Olefin.uncoord.	Olefin.coord.	Aliphat.
$[CpCoC_6H_7P(ipr)_3]^+$ (79)	81.8		79.3 78.5 (2) 52.3 (9) 45.6 (11)	30.2 (20) 28.4 (2)
$[CpCoC_7H_9P(ipr)_3]^+$ (78)	82.7		83.0 80.0 49.1 38.3 (9)	34.8 (24) 31.3 (11) 24.3 (3)
$[CpCoC_8H_9P(ipr)_3]^+$ (80)	86.5	139.5 135.9	68.9 66.2 (17) 61.3 (11) 60.8 (4)	40.6 (15) 29.6

In 79 ist der Cyclohexadienring eindeutig 1-4 η -gebunden, während der Cyclooctatrienligand in 80 die erwartete 1,2:5,6 η -Koordination zeigt. Diese Verbindungen stellen die ersten Polyenyl-Cyclopentadienylkomplexe dar, die mit tertiären Phosphinen unter Ringaddition am cyclischen Polyenylliganden und Bildung metallkoordinierter Phosponiumsalze reagieren.

IV. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst der Zusammenhang zwischen den möglichen Konformationen eines cyclischen Di- oder Oligoolefins und seiner Fähigkeit zur Bildung stabiler π -Komplexe untersucht.

An einer Reihe von Beispielen kann gezeigt werden, dass Olefine, von denen bisher keine Uebergangsmetallverbindungen bekannt waren, unter milden Bedingungen komplexiert werden können.

So konnten erstmals stabile Metallkomplexe des Cycloocta-1,3,6-triens mit Chrom, Molybdän, Eisen und Rhodium isoliert werden; in ihnen kommt das Olefin in vier verschiedenen Komplexierungsarten und mindestens drei verschiedenen Konformationen vor. Einige dieser Komplexe gehen thermisch in einer offenbar metallkatalysierten Wasserstoffverschiebung in die stabileren Cycloocta-1,3,5-trienverbindungen über. Ein ähnliches Verhalten zeigt ein Eisenkomplex des Cyclonona-1,3,6-triens.

Erstmals gelang auch die Darstellung von Cyclopentadienyl-Cobaltkomplexen mit sieben- und neungliedrigen Ringliganden wie Cycloheptatrien, den isomeren Cycloheptadienen und Cyclononatetraen. Der Mechanismus der Bildung des letzteren Komplexes konnte durch Isolierung eines π - σ -gebundenen Zwischenproduktes eindeutig geklärt werden.

Eine Reihe bicyclischer Olefine der allgemeinen Formel Bicyclo[6.n.0]-2,4,6-trien ($n = 1,2$) wurde an verschiedene Metallzentren koordiniert; in einigen Fällen werden sigmatrope Umlagerungen der komplexierten Olefine beobachtet, die zu neuen Metallkomplexen führen. Anhand von Molekülmodellen kann gezeigt werden, dass sich die umgelagerten Liganden besser in das jeweilige Koordinationspolyeder einpassen können und daher den thermodynamisch stabileren Komplex bilden.

An verwandten bicyclischen Olefinen wird deutlich, welche Faktoren die bevorzugte Bildung nur eines von mehreren möglichen isomeren Komplexen beeinflussen können.

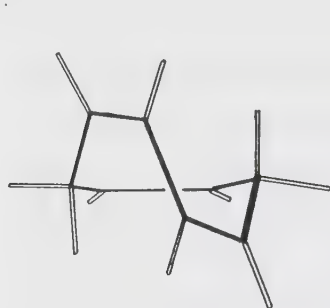
Aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren aller neu hergestellten Verbindungen können allgemeine Zusammenhänge zwischen der Struktur eines metallorganischen π -Komplexes und der Lage der einzelnen Resonanzsignale abgeleitet werden, vor allem auch unter Berücksichtigung der von anderen Autoren erarbeiteten Daten [90-92].

Drei Cycloolefinkomplexe wurden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Bei den Cycloheptatrienkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ist ein markanter Unterschied der Reaktivität gegenüber Protonendonatoren festzustellen. Der Wolframkomplex lässt sich ausserdem sowohl chemisch als auch elektrochemisch zu einem anionischen Cycloheptadienylkomplex reduzieren.

An einer Reihe nukleophiler Additionsreaktionen tertiärer Phosphine an kationische Polyenyl-Komplexe kann gezeigt werden, dass alle auftretenden Reaktionen mit einem allgemeinen mechanistischen Schema gedeutet werden können. Interessant ist hier besonders die Ringaddition unter Bildung metallkoordinierter Phosphoniumsalze; in allen Fällen wird dabei nur eines von mehreren möglichen Additionsprodukten beobachtet und zwar das thermodynamisch stabilste Isomere. Die Struktur dieser Phosphoniumsalze liefert somit wichtige Hinweise auf die jeweils bevorzugte Koordinationsart eines carbocyclischen Di-oder Oligoolefins. Durch oxidative Zersetzung einiger Komplexe konnten ausserdem mehrere Cycloolefin-Triphenylphosphoniumsalze in guten Ausbeuten isoliert werden.

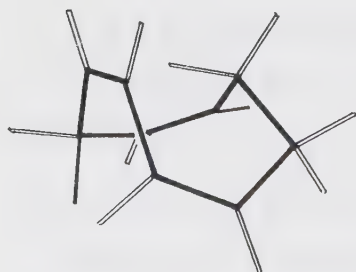
V. Anhang: Dreiding-Modelle einiger Cycloolefine



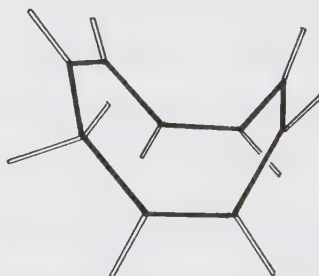
Cycloocta-1,3,6-trien (Form A)



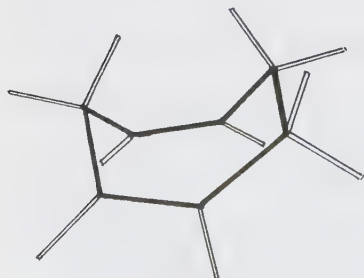
Cycloocta-1,3,6-trien (Form B)



Cyclonona-1,3,6-trien



Cyclonona-1,3,5,7-tetraen



Cyclohepta-1,4-dien



Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien

VI.Literaturverzeichnis

- 1 W.C.Zeise, De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, Jährliche Chronik der Universität Kopenhagen (1830)
- 2 Römpps Chemie Lexikon, 7.Auflage (1973), Franckhsche Verlagshandlung
- 3 G.Magnus, Pogg.Ann., 14 (1828) 239
- 4 K.A.Hofmann und J.v.Narbutt, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 41 (1908) 1625
- 5 H.Reihlen, A.Gruhl, G.von Hessling und O.Pfrenge, Ann.,482 (1930) 161
- 6 M.J.S.Dewar, Bull.Soc.Chim.France, 18 (1951) C 79
- 7 J.Chatt und L.A.Duncanson, J.Chem.Soc., (1953) 2939
- 8 R.F.Heck, Organotransition Metal Chemistry: A Mechanistic Approach, (1974) Academic Press
- 8a J.P.Collman und L.S.Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books (1980)
- 9 E.O.Fischer und H.Werner, Metal- π -Complexes, Vol.1: Complexes with Di- and Oligoolefinic Ligands, Elsevier (1966)
- 10 G.Deganello, Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins, Academic Press (1979)
- 11 F.D.Mango, Coord.Chem.Rev., 15 (1975) 109
- 12 R.B.Woodward und R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie (1970)
- 13 D.Lloyd, Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Elsevier, (1966)
- 14 F.Pietra, Chem.Rev., 73 (1973) 323
- 15 B.F.G.Johnson, J.Lewis, T.W.Matheson, I.E.Ryder und M.V.Twigg, J.Chem.Soc., Chem. Comm., (1974) 269
- 16 W.E.Geiger jr und J.Moraczewski. J.Amer.Chem.Soc., 101 (1979) 3407

- 17 D.L.Reger und M.D.Dukes, *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 8 (1978) 417
- 18 K.Jonas und C.Krüger, *Angew.Chem.*, 92 (1980) 513
- 19 J.Lewis und A.W.Parkins, *J.Chem.Soc.(A)*, (1969) 953
- 20 J.E.Mahler, D.A.K.Jones und R.Pettit, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86 (1964) 3589
- 21 G.E.Herberich und J.Schwarzer, *Chem.Ber.*, 103 (1970) 2016
- 22 J.M.Brown und D.G.Coles, *J.Organometal.Chem.*, 60 (1974) C 31
- 23 M.Green und T.A.Kuc, *J.Chem.Soc.(Dalton)*, (1972) 832
- 24 A.Greco, M.Green, F.G.A.Stone, *J.Chem.Soc.(A)*, (1971) 285
- 25 G.Schröder, *Cyclooctatetraen*, (1965) Verlag Chemie
- 26 E.O.Fischer, C.Palm und H.P.Fritz, *Chem.Ber.*, 92 (1959) 2645
- 27 D.S.Glass, J.Zirner und S.Winstein, *Proc.Chem.Soc.*, (1963) 276
- 28 W.R.Roth und W.Grimme, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2347
- 28a M.I.Foreman, G.R.Knox, P.L.Pauson, K.H.Todd und W.E.Watts, *J.Chem. Soc.(Perkin I)*, (1972) 1141
- 29 M.von Büren und H.J.Hansen, *Helv.Chim.Acta*, 60 (1977) 2717
- 30 W.Sleight, R.Case, J.S.McKennis und R.Pettit, *J.Amer.Chem.Soc.*, 96 (1974) 287
- 31 W.Grimme und E.Schneider, *Angew.Chem.*, 89 (1977) 754
- 32 M.S.Brookhart, N.M.Lippmann und E.J.Reardon, *J.Organometal.Chem.*, 54 (1973) 247
- 33 D.S.Glass, J.W.H.Watthey und S.Winstein, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 377
- 34 S.W.Staley und T.J.Henry, *J.Amer.Chem.Soc.*, 91 (1969) 1239
- 35 L.A.Paquette, *The Renaissance of Cyclooctatetraene Chemistry*, *Tetrahedron Report No.6*, (1976) Pergamon Press
- 36 G.I.Fray und R.G.Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, (1978) Cambridge University Press

- 37 A.G.Anastassiou, V.Orfanos und J.H.Gebrian, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 4491
- 38 P.Radlick und G.Alford, *J.Amer.Chem.Soc.*, 91 (1969) 6529
- 39 W.Grimme, *Chem.Ber.*, 100 (1967) 113
- 40 R.P.M.Werner und I.H.Coffield, *Adv.Chem.Coord.Compounds*, (1961) 535
- 41 M.Lang, Doktorarbeit (1976) München, zitiert in [10]
- 42 H.D.Kaes, S.Winstein und C.G.Kreiter, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88 (1966) 1319
- 43 D.J.Darensbourg, IX.Intern.Conf.on Organomet.Chem., Dijon (1979) Vortrags-Abstract, B 58
- 44 M.Airoidi, G.Deganello und J.Kozarich, *Inorg.Chim.Acta*, 20 (1976) L 5
- 45 D.L.Reger und A.Gabrielli, *J.Organometal.Chem.*, 187 (1980) 243
- 46 L.G.Cannell, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5967
- 47 T.A.Antkowiak, D.C.Sanders, G.B.Trimitsis, J.B.Press und H.Shechter, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94 (1972) 5366
- 48 K.Bachmann, W.von Philipsborn, Ch.Smith und D.Ginsburg, *Helv.Chim. Acta*, 60 (1977) 400
- 49 R.Aumann, persönliche Mitteilung
- 50 R.Aumann, *Angew.Chem.*, Int.Ed.Engl., 9 (1970) 801
- 51 D.C.Sanders und H.Shechter, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95 (1973) 6858
- 52 R.W.Hoffmann, und H.Kurz, *Chem.Ber.*, 108 (1975) 119
- 53 G.E.Jameson, persönliche Mitteilung
- 54 R.Burton, L.Pratt und G.Wilkinson, *J.Chem.Soc.*, (1961) 594
- 55 G.N.Schrauzer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83 (1961) 2966
- 56 J.D.Dunitz und P.Pauling, *Helv.Chim.Acta*, 43 (1960) 2188
- 57 D.N.Kursanov, V.N.Setkina, P.V.Petrovskii, V.I.Zdanovitch, N.K.Baranetskaya und I.D.Rubin, *J.Organometal.Chem.*, 37 (1972) 339
- 58 C.P.Lillya und R.A.Sahatjian, *Inorg.Chem.*, 11 (1972) 889

- 59 D.A.Young, Ph.D.Thesis, Univ.of California, Los Angeles (1969)
- 60 R.D.Fischer, Chem.Ber., 93 (1960) 165
- 61 A.Davison, W.Mc.Farlane. L.Pratt und G.Wilkinson, J.Chem.Soc.
(1962) 4821
- 62 F.Haque, J.Miller. P.L.Pauson und J.B.P.Tripathi, J.Chem.Soc.(C),
(1971) 743
- 63 H.J.Dauben jr und L.R.Honnen. J.Amer.Chem.Soc., 80 (1958) 5570
- 64 J.Evans. D.V.Howe, B.F.G.Johnson und J.Lewis, J.Organometal.Chem.,
61 (1973) L 48
- 65 W.Beck und K. Schlöter, Z.Naturf. B 33 (1978) 1214
- 66 G.Deganello, T.Boschi, L.Toniolo und G.Albertin, Inorg.Chim.Acta,
10 (1974) L 3
- 67 P.Hackett und G.Jaouen, Inorg.Chim.Acta, 12 (1975) L 19
- 68 C.A.Mansfield. K.M.Al-Kathoumi und L.A.P.Kane-Maguire, J.Organo-
metal.Chem., 71 (1974) C 11
- 69 R.Hoffmann und P.Hofmann, J.Amer.Chem.Soc., 98 (1976) 598
- 70 M.F.Semmelhack, in 'New Applications of Organometallic Reagents
in Organic Synthesis, (1976) Elsevier
- 71 K.Hafner und W.Rellensmann, Chem.Ber., 95 (1962) 2567
- 72 R.B.King, Organometallic Syntheses, Vol.1. (1965) Academic Press
- 73 N.ElMurr und E.Laviron, Can.J.Chem., 54 (1976) 3350
- 74 N.ElMurr und E.Laviron, Can.J.Chem., 54 (1976) 3357
- 75 N.ElMurr, M.Riveccie, E.Laviron und G.Deganello, Tetrahedron Lett.,
(1976) 3339
- 76 A.J.Birch und J.D.Jenkins, Transition Metal Organometallics in
Organic Synthesis, Vol.1, (1976) Academic Press
- 77 A.J.Birch, J.D.Jenkins und A.J.Liepa, Tetrahedron Lett., (1975) 1723
- 78 L.A.P.Kane-Maguire und C.A.Mansfield, J.Chem.Soc., Chem.Comm.,
(1973) 540

- 79 A.W.Johnson, *Vlid Chemistry*, Academic Press (1966)
- 80 H.Pommer, *Angew.Chem.*, 89 (1977) 437
- 81 Y.Shvo und E.Hazum, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1974) 336
- 82 A.Hafner, *Diplomarbeit*, Universität Zürich (1981)
- 83 D.A.Brown und S.K.Chawla, *Inorg.Chim.Acta*, 24 (1977) 71
- 84 R.F.Heck und C.R.Boss, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86 (1964) 2580
- 85 G.R.John und L.A.P.Kane-Maguire, *J.Chem.Soc.(Dalton)*, (1979) 873
- 86 L.A.P.Kane-Maguire und D.A.Sweigart, *Inorg.Chem.*, 18 (1979) 700
- 87 G.R.John, L.A.P.Kane-Maguire und D.A.Sweigart, *J.Organometal.Chem.*, 120 (1976) C 47
- 88 D.A.Birney, A.M.Crane und D.A.Sweigart, *J.Organometal.Chem.*, 152 (1978) 187
- 89 P.J.Domaille, S.D.Ittel, J.P.Jerson und D.A.Sweigart, *J.Organometal.Chem.*, 202 (1980) 191
- 90 K.Bachmann, *Dissertation*, Universität Zürich (1977)
- 91 T.Jenny, *Dissertation*, Universität Zürich (1980)
- 92 S.Zobl-Ruh, *Dissertation*, Universität Zürich (1981)
- 93 M.Rosenblum und B.North, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90 (1968) 1060,
R.G.Amiet und R.Pettit, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90 (1968) 1059
- 94 G.Maier, *Angew.Chem.*, 86 (1974) 491
- 95 A.J.Birch und K.B.Chamberlain, *Org.Synth.*, 57 (1977) 107
- 96 R.C.Kerber und D.J.Ehnholt, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95 (1973) 2927
- 97 W.K.Schenk, R.Kyburz und M.Neuenschwander, *Helv.Chim.Acta*, 58 (1975) 1099
- 98 S.J.McLain, R.R.Schrock, P.R.Sharp, M.R.Churchill und W.J.Youngs, *J.Amer.Chem.Soc.*, 101 (1979) 263
- 99 G.Wittig und L.Pohmer, *Chem.Ber.*, 89 (1956) 1334

Eigene Arbeiten zum behandelten Themenkomplex:

- 100 A.Salzer und H.Werner, J.Organometal.Chem., 87 (1975) 101
- 101 A.Salzer und H.Werner, Z.Anorg.Allg.Chem., 418 (1975) 88
- 102 A.Salzer, Inorg.Chim.Acta, 17, (1976) 221
- 103 A.Salzer, J.Organometal.Chem., 107 (1976) 79
- 104 A.Salzer, Inorg.Chim.Acta, 18 (1976) L 31
- 105 A.Salzer, J.Organometal.Chem., 117 (1976) 245
- 106 D.J.Darensbourg und A.Salzer, J.Organometal.Chem., 117 (1976) C 90
- 107 A.Salzer und W.von Philipsborn, J.Organometal.Chem., 161 (1978) 39
- 108 D.J.Darensbourg und A.Salzer, J.Amer.Chem.Soc., 100 (1978) 4119
- 109 N.ElMurr, M.Riveccie und A.Salzer, Inorg.Chim.Acta, 29 (1978) L 213
- 110 L.A.P. Kane-Maguire, P.D.Moucher und A.Salzer, J.Organometal.Chem.,
168 (1979) C 42
- 111 M.Gower, G.R.John, L.A.P.Kane-Maguire, T.I.Odiaka und A.Salzer,
J.Chem.Soc.(Dalton), (1979) 2003
- 112 A.Salzer und W.von Philipsborn, J.Organometal.Chem., 170 (1979) 63
- 113 A.Salzer und R.Bischof, Transition Metal.Chem., 4 (1979) 254
- 114 H.R.Beer, P.Bigler, W.von Philipsborn und A.Salzer, Inorg.Chim.
Acta, 53 (1981) L 49
- 115 A.Salzer und P.Bigler, Inorg.Chim.Acta, 48 (1981) 199
- 116 A.Salzer und T.Egolf, unveröffentlichte Resultate
- 117 A.Salzer und A.Hafner, unveröffentlichte Resultate

